



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

3433 06272759 3



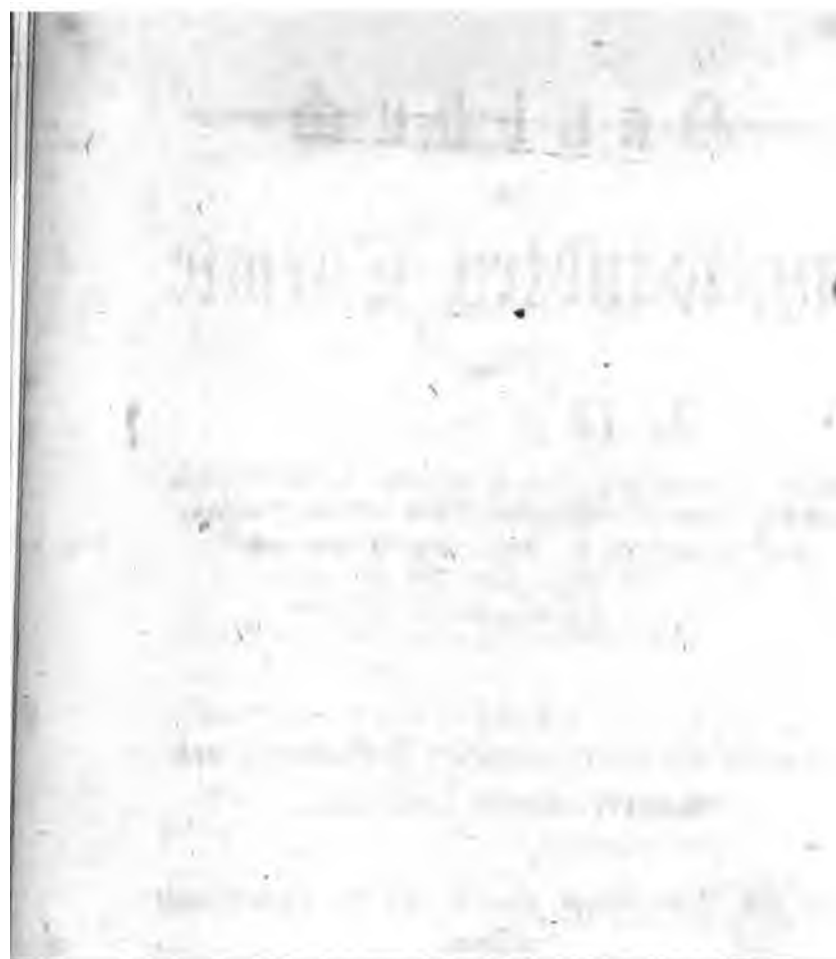






DURHAM
N.C.





H a n d b u c h
der
angewandten Chemie
von
J. D u m a s,

Professor der Chemie an der Centralgewerbschule und am Athénäum,
und Repetitor an der polytechnischen Schule zu Paris, Korrespon-
dent der Akademie in Turin, Mitglied der philoma-
tischen Gesellschaft in Paris, der physikalischen
Gesellschaft in Genf, der Schweizerischen
Gesellschaft für Naturwissenschaften etc.

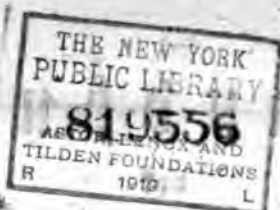
F ü r
technische Chemiker, Künstler, Fabrikanten und
Gewerbtreibende überhaupt.

Aus dem Französischen übersezt und mit Anmerkungen
versehen

von
Gottl. Alex und Friedr. Engelhart.

D r i t t e r B a n d
mit einer Kupfertafel.

Mürnberg, 1833.
Bei Johann Leonhard Schrag.



THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

819556

ABOOTHENIX AND
TILDEN FOUNDATIONS

R

1919

L

Inhalt des dritten Bandes.

Handbuch der angewandten Chemie sechtes Buch.

I. Kapitel. Mangan	Seite 3
Binäre Verbindungen	4
Mangansalze	11
Analyse manganhaltiger Körper	13
Anwendung des Mangans	16
II. Eisen	17
Binäre Verbindungen desselben	24
Eisensalze	87
Analyse eisenhaltiger Körper	118
Zusätze zum Kapitel II.	136
III. Zinn	147
Binäre Verbindungen desselben	156
Zinnsalze	168
Zinnsaure Salze	173
Legirungen des Zinns mit Eisen	175

	Seite
Analyse und Probe zinnhaltiger Körper . . .	179
Zusätze zum Kapitel III.	187
IV. Zinn	190
Binäre Verbindungen desselben	195
Zinnsalze	203
Zinnlegirungen	215
Analyse zinnhaltiger Körper	216
V. Radium	220
Binäre Verbindungen desselben	223
Radiumsalze	225
Analyse radiumhaltiger Körper	227
VI. Nickel	229
Binäre Verbindungen desselben	230
Nickelsalze	238
Gewinnung des Nickels	245
Analyse nickelhaltiger Körper	253
VII. Kobalt	257
Binäre Verbindungen desselben	258
Kobaltsalze	270

	Seite
Molybdän.	307
Binäre Verbindungen desselben	308
Molybdänsalze	314
Molybdänsaure Salze	315
Analyse molybdänhaltiger Körper	317
I. Tantal	318
Binäre Verbindungen desselben	319
Tantalsaure Salze	321
Analyse tantalhaltiger Körper	322
I. Titan	323
Binäre Verbindungen desselben	324
Titanoxydsalze	328
Titansaure Salze	330
Analyse titanhaltiger Körper	332
II. Tellur	335
Binäre Verbindungen desselben	337
Tellurmetaße oder Telluride	340
Tellursalze	343
Tellursaure Salze	345
IV. Antimon	346
Binäre Verbindungen desselben	350
Antimon — Dryd — Sulphuride	364
Antimonsalze	374
Antimonsaure Salze	375
Antimonichsaure Salze	379
Antimonlegirungen	380
Analyse antimonhaltiger Körper	384
V. Chrom	388
Binäre Verbindungen desselben	389
Chromoxydsalze	398

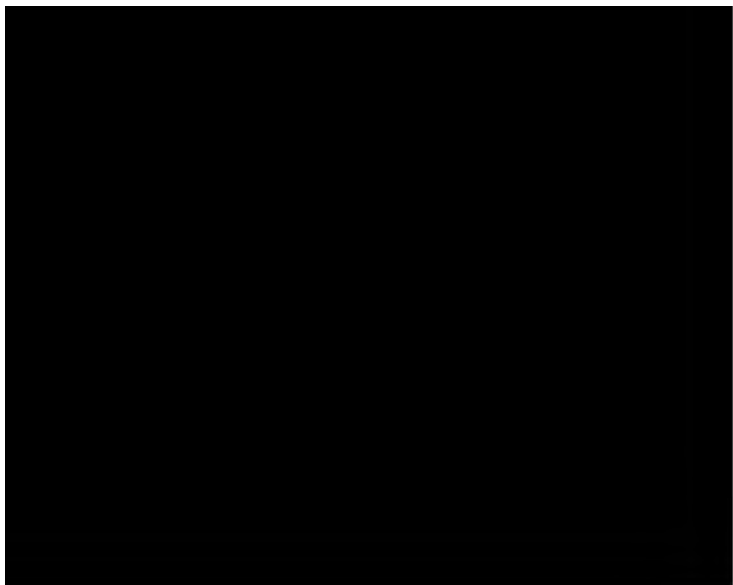
Chromsaure Salze	100
Chromichtsaure Salze	101
Analyse chromhaltiger Körper	102
XVI. Uran	103
Binäre Verbindungen desselben	104
Uransalze	105
Uransaure Salze	106
Analyse uranhaltiger Körper	107
XVII. Kupfer	108
Binäre Verbindungen desselben	109
Kupfersalze	110
Kupferlegierungen	111
Analyse kupferhaltiger Körper	112
Zusätze zum Kapitel XVII	113
XVIII. Blei	114
Binäre Verbindungen desselben	115
Bleilegierungen	116
Bleisalze	117
Analyse bleihaltigen Körper	118

	Seite
Quecksilber - Stickstoffwasserstoff	584
Amalgame	587
Salze	589
Analyse quecksilberhaltiger Körper	596
I. Silber	599
Binäre Verbindungen desselben	605
Salze	615
Legirungen	623
Analyse silberhaltiger Körper	625
Zum Probiren des Silbers	626
III. Gold	637
Binäre Verbindungen desselben	642
Cafus'scher Goldpurpur	653
Legirungen	658
Analyse goldhaltiger Körper	660
Zum Probiren des Goldes	663
Zusätze zum vorhergehenden Kapitel XII.	671
III. Osmium	673
Binäre Verbindungen desselben	675
Salze	681
XIV. Iridium	682
Binäre Verbindungen desselben	684
Legirungen	689
Salze	690
IV. Palladium	691
Binäre Verbindungen desselben	693
Legirungen	697
Salze	697
XVI. Rhodium	699
Binäre Verbindungen desselben	700

Legirungen
Salze
XXVII. Platin
Binäre Verbindungen desselben
Legirungen desselben
Salze
Analysen platinhaltiger Körper
Zusätze zu dem vorhergehenden Kapitel XXVII.

A n h a n g.

- I. Die brauchbarsten Zusammensetzungen der Metallbäder zum A
lassen von Schneidewerkzeugen für Messerschmiede . .
- II. Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Legirungen aus Zin
n und Blei
- III. Tabelle über die Temperaturen, bei welchen verschiedene Le
gierungen von Zinn und Blei schmelzen
- IV. Tabelle über die zum Probiren des Goldes erforderlichen Zi
n- und Silbermengen
- Erklärung der Kupfertafel



Handbuch der angewandten Chemie.

Dritter Band.



Handbuch

der

angewandten Chemie.

Sechstes Buch.

Capitel I.

Mangan; binaire Verbindungen und Salze
dieses Metalls.

Mangan.

(Synon. Braunsteinmetall. Lat. Mangauum.
Franz. Manganèse.)

1626. Der Braunstein oder das natürliche Mangan-ätheroxyd ist ein längst bekanntes Mineral, welches sowohl in den Glashütten als auch bei Bereitung des Strasses seit langer Zeit schon angewendet wurde, allein man erkannte seine eigenthümliche Natur nicht. Wegen seiner Ähnlichkeit mit dem Magneteisenstein nannten es die ältern Chemiker *Magnesia nigra*, Glasmachermagnesia. Der berühmte schwedische Chemiker Scheele zeigte zuerst 1774 in einer höchst interessanten Abhandlung, daß dieses Mineral ein eigenthümliches Metalloryd sey. Kurz darauf stellte der schwedische Bergassessor Gahn das Metall daraus dar und von jener Zeit an bis auf den heutigen Tag veränderte sich die Ansicht über diesen Gegenstand nicht mehr.

Das kohlenhaltige Mangan, denn bisher wurde es nur im kohlenhaltigen Zustand dargestellt, besitzt eine silberweiße ins Graue spielende Farbe und ähnelt sehr dem weißen Eisen. Es ist hart, spröde und wiegt 8,015. Es ist

schwer schmelzbar und obſchon es in Verbindung mit Sauerſtoff leichtflüſſiger iſt, ſo kann es doch erſt in einer Temperatur geſchmolzen werden, bei der das reine Eiſen ſchmilzt. Es iſt ſo hart, daß es den gehärteten Stahl rißt. Seiner Verwandtſchaft zum Sauerſtoff iſt ſo groß, daß es ſich nicht lange an der Luft aufbewahren läßt, ohne anzulaufen; noch ſchneller oxydirt es ſich in der Hitze und zerſetzt ſelbſt das Waſſer bei gewöhnlicher Temperatur. Auch durch Anſehen wird es ſogleich oxydirt und mit feuchten Fingern rührt, riecht es nach ſtinkendem Waſſerſtoffgas. Gleich das Kalium kann es nur in Bergnaphtha unverändert aufbewahrt werden.

In Säuren, ſelbſt in Pflanzensäuren, löſt es ſich leicht auf; es zerſetzt mit deren Beihülfe das Waſſer, oxydirt ſich und bildet mit jenen Dryduſſalze. Von der Salpetersäure wird es heftig angegriffen; wenn es damit erhitzt wird, findet ſogar Detonation Statt. Es bildet ſich Ammonium, indem zugleich auch das Waſſer, wie bei der Reaction die Säure auf Zinn, zerſetzt wird. Die Schwefelſäure löſt das Mangan ohne Gasentbindung auf, indem dabei Schwefelſäuregas entweicht. Es bleibt faſt immer nach vollendeter Einwirkung der Säure Kohlenmangan zurück, welches Wolläſton in glimmerartigen Blättchen ähnlich dem Graphit dargeſtellt hat.

1627. Manganoxydul (Protoxide de manganès).

Dieſes iſt olivengrün oder grauſchwarz. Um es zu bereiten, ſetzt man

Dieses Drydul verbindet sich mit Wasser und bildet mit ein weißes Hydrat, welches, der Luft ausgesetzt, Sauerstoff und Kohlensäure absorbiert. Das Hydrat löst sich kochen oder feucht in den Säuren auf. Im Momente der Sättigung löst es sich in Ammoniak auf.

In größern Massen bereitet man das Drydul, indem man irgend ein Manganoxyd mit der erforderlichen, genau berechneten Menge Kohle in einem Tiegel glüht. *) Man setzt das Drydul zur Bereitung der Manganoxydulsalze und läßt dann die Säure nach darauf einwirken, um alles Drydul aufzulösen, denn da es eine weit stärkere Säure ist als die übrigen Manganoxyde, so ist man versichert, daß von diesen sich nichts auflöst, so lange noch überschüssiges Drydul vorhanden ist. Es besteht das Manganoxydul aus 1 At. Mangan = 355,7 und 1 At. Sauerstoff = 100.

1623. Manganoxyd-Drydul (Deutoxide de manganese). Es ist in Masse ganz dunkelroth, sehr fein zertheilt aber hochroth wie das Eisenoxyd. In der Gluthige verändert es sich nicht. Von starken Säuren wird es vollkommen aufgelöst, wenn solche concentrirt sind; auch vermögen sie dasselbe auf, wenn man durch Erwärmung zu Hilfe kommt; Pflanzensäuren wirken in diesem Falle wie die übrigen. Es besteht aus 1 At. Drydul und 2 At. Drydhydrat aus 2 At. Drydul und 1 At. Ueberoxyd.

Durch heftiges Glühen der höhern Drydationsstufen des Mangans erhält man diese Verbindung. Läßt man Salpetersäure darauf einwirken, so bildet sich salpetersaures Manganoxydul und Ueberoxyd bleibt zurück. Das natürliche Manganoxyd-Drydul ist der Hausmannit, ein bräunlich-schwarzes Mineral von 4,7 spec. Gew. Nach Turner enthält das von Giesfeld in 100 Thl. = 98,5 Dryd-Drydul, etwas Wasser, Baryt und Kieselerde.

*) Nach Liebig und Wöhler erhält man ein an der Luft unverändertes Manganoxydul, wenn man geschmolzenes Manganchlorur mit Salpütre und kohlensaurem Natron mischt und bei Gluthige schmelzt. Wird die Salzmasse nachher in Wasser aufgelöst, so bleibt das grünlich graue Drydul zurück.
B. u. G.

1629. Manganoryd (Sesquioxide de manganèse). Es ist schwärzlich braun und in Pulverform glanzlos; bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht, in der Rothglühhitze aber zerfällt es sich, indem es Sauerstoff verliert und in das vorige Dryd reducirt wird. Nicht concentrirte Salpetersäure greift es selbst in der Wärme nur schwach an; concentrirt aber läßt sie Überoryd zurück und bildet salpetersaures Drydul. Die starken Säuren geben damit Manganorydulsalze, indem Sauerstoff sich entbindet. Die Salzsäure bildet damit Chlor und ein Mangan-Chlorür. Die schwefelichte Säure löst es bei gewöhnlicher Temperatur ohne Gasentbindung auf und erzeugt damit ein schwefelsaures und unterschwefelsaures Manganorydul. Die Pflanzensäuren zerlegen es unter Kohlensäurebildung; eine ähnliche Reaction findet Statt, wenn man Mineralsäuren und Zucker oder Gummi auf dasselbe einwirken läßt. Es besteht aus 2 At. Mangan = 711,5 und 3 At. Sauerstoff = 300.

Dieses Dryd bildet mehrere Hydrate. Das künstlich dargestellte ist bräunlich schwarz, verliert sein Wasser noch ehe es rothglüht und hinterläßt trocknes reines Dryd. Gegen die Säuren verhält es sich wie das wasserfreie Dryd, wird aber leichter davon angegriffen. Behandelt man dieses Hydrat oder selbst das wasserfreie Dryd durch Chlor, so bildet sich Chlormangan und unauflösliches Manganüberorydhydrat.

und 2 At. Wasser = 112; oft ist es mit kohlensaurem Kalk, Kiesel-erde und Eisenoryd verunreinigt, die sich zuweilen bis auf 15 Prozent belaufen. Man findet dieses Mineral in Laveline (Bogesen) und in Ilesfeld am Harz. Zur Gewinnung des Sauerstoffs kann es nicht angewendet werden, wohl aber zur Chlorbereitung und in den Glashütten.

Es findet sich ein zweites Hydrat des Manganorydes in der Natur; dieses dringt oft als dünne Breimasse in Bergwerken aus dem Gestein hervor. Ohne Zweifel ist dieses die Flüssigkeit, welche vermöge der Haarröhrchenanziehung die feinen Spalten der Gebirgsmasse durchdringt und die moos- und baumförmigen Gebilde (Dendriten) erzeugt, welche sich so häufig im Kalk und Mergel darstellen. An der Luft trocknet diese Flüssigkeit und hinterläßt schwarzes Manganorydhydrat. Klaproth fand in einem am Harze vorkommenden Mineral dieser Art Manganoryd 68,0 Eisenoryd 6,5 Wasser 17,5 Kohle 1,0 Baryt 1,0 Kiesel-erde 8,0.

1630. Manganüberoryd (Peroxide de manganése.) Dieses Dryd findet man als Graubraunstein in krystallinisch strahligen Massen oder säulenförmigen Krystallen. Es ist stark metallisch glänzend und schwarz. In der Hitze verwandelt es sich in Dryd und zuletzt in Drydul Dryd. Durch Kohle kann es in Drydul reduziert werden. Das Chlor wirkt gar nicht, die schwachen Säuren nur wenig darauf ein. Die Pflanzensäuren zersetzen es nur in der Wärme; die Salzsäure erzeugt damit Chlor und Manganchlorür. Die schwache Salpetersäure hat keine Wirkung darauf, sehr concentrirt dagegen bildet sie damit salpetersaures Drydul, während Sauerstoff frei wird. Durch concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure wird es gänzlich unter Sauerstoffentwicklung zersetzt und als Rückstand bleibt dann ein Manganorydulsalz. Das Manganüberoryd besteht aus 1 At. Mangan = 355,7 und 2 At. Sauerstoff = 200.

Das Hydrat des Überorydes wird durch verdünnte starke Säuren zersetzt und bildet Drydulsalze mit denselben. Die schwächliche Säure löst es schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. Man bereitet das Hydrat des Überorydes wie das Drydulorydhydrat, nur mit dem Unterschiede, daß

man einen großen Ueberschuß von Chlor anwendet, der das Drydulorydhydrat in Überorydhydrat verwandelt. An durch Kochen des rothen Drydes mit Salpetersäure erhält man dieses Hydrat, allein es enthält 12 Prozent Wasser während das mittelst Salpetersäure bereitete nur 4,5 Prozent hat.

Wir lassen hier die Analyse einiger Braunsteinvarietäten folgen,

	Grétnick (1)	Limor (1)	Salomon (1)	Mähren (2)	
Manganätheroryd	93,8	84,0	72,7	99,25	9
Eisenoryd	1,0	2,0	1,0	0,00	0
Kupferoryd	Spur	Spur	Spur	0,00	0
Kohlensaurer Kalk	0,0	9,0	24,0	0,00	0
Kieselerde	4,0	4,0	1,2	0,00	0
Baryt	0,0	0,0	0,0	0,00	0
Wasser	1,2	1,0	1,1	0,50	1
	100	100,0	100,0	100,0	9

1631. Barythaltiger Braunstein. Sehr häufig findet sich Baryt in den natürlichen Manganoryden, wofür schon Scheele gezeigt hatte. Bauquelin bestätigte dies und fand selbst größere Menge darin, wie nachfolgende Analysen zeigen,

	von Periguenx.	Romanèche. dicht.	Romanèche. erdig.	
Manganoryduloryd	64,1	68,8	70,3	7
Sauerstoff	7,5	7,1	6,7	
Wasser	7,0	5,0	4,6	

tem Kali wirken nicht auf dieses Mineral ein. Kalte Salpetersäure greift es nicht an, kochende entbindet dagegen Sauerstoff daraus und löst etwas davon auf. Das geglühte Mineral wird im Gegentheil leicht von dieser Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, indem sich der Baryt allein auflöst und das Mangan zu Boden fällt. Auch die Essigsäure löst den Baryt zum Theil aus dem geglühten Mineral auf. Wird der Psilomelan mit Kohle geglüht, so löst er sich in Säuren gänzlich auf, während das Wasser ziemlich viel Baryt daraus aufnimmt.

Berthier hält dieses Mineral für eine Verbindung von Manganorydhydrat mit einem Gemenge von Überoryd und Baryt; hiernach lassen sich dann wenigstens seine Haupteigenschaften erklären.

Mangansäuren. (Acides du Manganèse.)

1632. Scheele zeigte schon, daß, wenn man irgend ein Manganoryd mit einem Alkalihydrat an offener Luft glüht, sich eine eigenthümliche Verbindung bildet, welche man später als ein mangansaures Alkali erkannte. Das Produkt ist dunkelgrün und im Wasser auflöslich; es geht allmählig von Grün in Blau und zuletzt in Roth über, je nachdem man es mit Wasser verdünnt. Dieselbe Farbenveränderung wird durch Säurezusatz hervorgebracht; dagegen geht die Auflösung durch Hinzufügung von Alkali wieder vom Rothem ins Grüne über. Man nannte diese Verbindung daher mineralisches Chamäleon.

Man kann dieselbe auch krystallinisch erhalten, wenn man gleiche Theile Alkali und Manganüberoryd in einem Silbertiegel zusammenschmelzt; die Masse wird dann mit Wasser eingerührt, welches sich purpurroth dadurch färbt. Man konzentriert hierauf die Flüssigkeit in einer Retorte, bis sie einen Niederschlag abzusetzen anfängt; beim Erkalten krystallisiren dann Nadeln daraus, welche bei durchfallendem Lichte roth, bei auffallendem aber grün gefärbt erscheinen. Diese Krystalle lösen sich nicht im Wasser auf und färben es stark roth. Erhitzt zersetzen sie sich und bilden ein grünes

Chamäleon, welches im Wasser noch löslich ist, zugleich aber einen Rückstand von Überoxyd hinterläßt.

Die den Sauerstoff begierig anziehenden Körper zersetzen das Chamäleon; auch die Salzsäure, so wie alle andern Wasserstoffsäuren wirken so darauf ein.

Das Natron bildet auch mangansaure Salze, die aber nicht krystallisirbar sind. Der Baryt und Strontian bilden grünliche aber unlösliche mangansaure Salze. Nur die sehr kräftigen Basen können Mangansaure bilden, schon der Kalk scheint diese Eigenschaft zu entbehren. *)

- *) Mitscherlich hat neuerdings gefunden, daß zwei besondere Säuren im Chamäleon existiren, und zwar eine grüne und eine rothe. Er nimmt an, daß die erste der Schwefelsäure und die zweite der oxydirten Chlorsäure entspricht. Demnach wären diese Säuren folgendermaßen zusammengesetzt;

	Grüne Säure.	Rothe Säure.
Mangan . . .	53,55 1 At.	49,7 2 At.
Sauerstoff . .	46,45 3 At.	50,3 7 At.
	100,00	100,0

Da dieser berühmte Chemiker seine hierüber angestellten Versuche noch nicht bekannt gemacht hat, so würde es noch zu früh seyn, die Eigenschaften des Chamäleons aus der Zusammensetzung dieser Säure erklären zu wollen; es soll hier also nur von den Haupteigenschaften desselben die Rede seyn. Die rothe Säure ist ziemlich beständig, dagegen die grüne sehr unbeständig. Es wird deshalb durch eine Säure, welche man dem grünen Salze zusetzt, die grüne Säure frei und zerfällt dann in rothe Säure und in Manganoxydul, welches sich mit der angewandten Säure verbindet. Es läßt sich selbst nach einem allgemein gültigen Gesetze die Wirkung des Wassers erklären.

Wahrscheinlich sucht das Wasser alle Salze zu zerlegen und übt also hier nur

1633. Manganchlorür oder salzsaures Manganoxydul (Protochlorure de manganèse.) Diese Verbindung ist hellrosenfarb, krystallisirt leicht, ist sehr auflöslich und zerfließt an der Luft. Auch im Alkohol löst sich das Chlorür auf. In der Hitze verliert es sein Wasser und es bleibt reines Manganchlorür zurück. Unter Einwirkung der Luft und des Wassers verwandelt es sich in der Hitze in rothes Dryd. Es enthält 1 At. Mangan = 355,7 und 2 At. Chlor = 442,6.

1634. Manganüberchlorid (Perchlorure de manganèse.) Es existirt auch ein der Mangansäure entsprechendes Chlormangan. Mengt man rothes mangansaures Kali mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sich das Salz bei gelinder Erwärmung auf und die Flüssigkeit färbt sich dunkel olivengrün. Läßt man in die lauwarme Auflösung Stücken geschmolzenen Kochsalzes fallen, so bildet sich dieses Überchlorid in dunkelkupferfarbigen Dämpfen. Es ist tropfbar flüssig, sehr flüchtig und zersetzt sich schon bei Berührung mit Wasser in Mangansäure, welche die Flüssigkeit röthet, und in Salzsäure. Man kann diese Auflösung nicht concentriren, denn die beiden Säuren reagiren auf einander und bilden Chlor und Manganchlorür.

Mangansalze.

1635. Die Manganoxydulsalze sind im reinen Zustand farblos, gewöhnlich aber spielen sie ins Rosenrothe, was von einer Beimischung von Manganoxydsalz herrührt. Durch Schwefelwasserstoff werden die Auflösungen dieser Salze nicht gefällt; dagegen geben die schwefelwasserstoffsauren Schwefelalkalimetalle fleischfarbene Niederschläge. Die kohlensauren

metallen ordnen sich auf ihre Kosten. Alle ordnbaren Verbindungen wirken eben so. Die organischen Stoffe zerflören sie sehr schnell; z. B. Papier reagirt so schnell, daß man die Auflösung der Säure nicht filtriren kann.

Man bereitet die rothe Säure, indem man das Fluormangan im Wasser, welches ähnlich wie das Manganchlorid dargestellt wird, abdampft. Diese Säure ist flüchtig, riecht eigenthümlich und verwandelt sich in purpurne Dämpfe, wenn man auf ein rothes mangansaures Salz concentrirte Schwefelsäure gießt.

ren Alkalien fällen sie weiß pulverig; damit die Fällung vollständig geschehe, ist Köchen nöthig. Ammoniak fällt die Hälfte der Basis der Neutralsalze und bildet ein Doppelsalz mit dem übrigen Theil des Salzes. Die sehr sauren Salze werden dagegen durch Ammoniak gar nicht gefällt. Das gelbe Cyaneisentalium (blausaures Kali) fällt diese Salze weiß. Durch Gallussäure und Weinsäure wird in ihm kein Niederschlag erzeugt. Die sauerklee-sauren Salze präzipitiren sie weiß pulverförmig; durch Bernsteinsäure und Benzoesäure Salze keine Fällung.

Die Drydsalze sind gewöhnlich mit Drybulsalzen gemengt; noch hat man sie nicht krystallisirt erhalten; in Auflösung sind sie roth, ziemlich unbeständig und leicht zersetzbar durch Körper, welche eine starke Anziehung zum Sauerstoff besitzen. Im Allgemeinen verhalten sie sich wie die Mangansäure. Das rothe schwefelsaure Manganoxyd wird deshalb auch als Reagens zur Erkennung solcher Körper angewendet, welche fähig sind noch mehr Sauerstoff aufzunehmen. Es entfärbt sich dieses Salz dann und verwandelt sich in schwefelsaures Manganoxydul.

1636. Schwefelsaures Manganoxydul (Sulfate de protoxide de manganèse). Es krystallisirt blaß rosenroth und ist im Wasser, aber nicht im Alkohol auflöslich. Man kann es ziemlich stark erhitzen, ohne daß es zersetzt wird, und erhält es dann wasserfrei. Bei hoher Tempe-

1638. Kieselsaures Manganoxyd (Silicate de sesquioxide). Diese Verbindung findet sich als schwarzer Mangankiesel in Piemont und Schweden und kann zur Bereitung des Chlors angewendet werden. Im Feuer verliert es nicht an Gewicht und taugt deshalb nicht zur Gewinnung des Sauerstoffs. Berzelius fand 15 und Berthier 26 Prozent Kieselerde darin; außerdem enthält es auch einige Prozente Thonerde und Eisenoxyd. Es kann als ein Drittel oder ein Viertel kieselsaures Manganoxyd angesehen werden.

1639. Zweifach kieselsaures Manganoxydul (Bisilicate de protoxide de manganèse). Es ist ein als rother Mangankiesel bekanntes Mineral. Man findet dasselbe schön rosenroth krystallinisch blätterig in Longbanshyttta in Schweden. Nach Berzelius enthält es 52,6 Manganoxydul, 39,6 Kieselerde, 4,6 Eisenoxyd, etwas Kalk und Wasser.

In Pesillo in Piemont findet sich ein dichtes, graulich schwarzes nicht metallisch glänzendes Mineral, welches ein Gemenge von kieselsaurem Drydul und Überoxyd ist. Es giebt in der Hitze 6—7 Prozent Sauerstoffgas und kann zur Chlorbereitung benützt werden, wegen seines Gehaltes an Überoxyd. Nach Berthier enthält es 55,6 Überoxyd, 32,9 Drydul, 6,8 Kieselerde, 2,8 Eisenoxyd und 0,8 Kobaltoxyd.

Analyse manganhaltiger Substanzen.

1640. Sehr leicht läßt sich die Anwesenheit des Mangans erkennen an der violetten Farbe, welche es dem vor dem Löthrohr geschmolzenen Borax ertheilt, so wie auch an der grünen Färbung des damit rothgeglühten Alkalis.

Man bestimmt dieses Metall quantitativ als Dryduloxyd, denn durch Glühen werden alle Dryde in dieses verwandelt, ohne sich weiter zu verändern. Das Glühen wird in einem Platintiegel vorgenommen.

Von den Metallen der ersten Abtheilung wird es, wenn es mit einer Säure verbunden und aufgelöst ist, durch schwefelwasserstoffsaures Ammoniak als wasserhaltiges Schwefelmetall gefällt. Von der Thonerde scheidet man die Mangan-

oxyde durch Kochen mit Alkalilösung, vorausgesetzt diese Stoffe als Hydrat vorhanden sind, denn sonst das Alkali keine Scheidung bewirken können.

Da im Handel vielerlei Varietäten von Braunstein kommen, die zur Chlorbereitung sich eignen, so ist es wichtig beim Einkauf größerer Quantitäten die Waagen zu prüfen. Bei einer solchen Probe sucht man erstlich zu wissen, wie viel Chlor der fragliche Braunstein mit Salzsäure fassen kann, und zweitens wie viel Säure selbst dazu bedarf, denn die Menge derselben variiert sehr nach dem Gehalt des Braunsteins an Manganoxyd, Eisenoxyd, Kohlen- und kohlensaurem Kalk, welche noch außerdem in demselben gewöhnlich vorhanden sind. Man nimmt erstlich 6 Gramm Braunstein, der vorher zu feinem Pulver zerrieben worden, bringt ihn in einen Kolben und gießt 25 Kubikmeter reine Salzsäure darauf. In den Kolben wird eine gebogene Röhre eingepaßt, die in ein mit einem halben Kalkmilch gefülltes Glas eingetaucht wird. Nun erhitzt man das Gemenge von Braunstein und Salzsäure, und leitet so das sich entbindende Chlorgas in die Röhre, wodurch Chlorkalk gebildet wird. Die Operation ist beendet, sobald der Kolben im Inneren ganz farblos erscheint und aus der Röhre nur noch Wasserdämpfe hervorsteigen. Man entfernt nun den Kolben und fügt zu der Ka-

obald die Reaktion beendet ist, mengt man den Rückstand in das Chlornasser mit einander und prüft dann die Flüssigkeit auf ihren Gehalt an freier Säure. Dieß geschieht mit Marmor, indem man zuerst 30—40 Gramme Salzsäure in 100 Grammen Wasser verdünnt und 1 Stückchen Marmor in 25—30 Grammen hineingelegt. Nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit neutral geworden, man wäscht nun das Marmorstückchen ab, trocknet, wiegt es und bestimmt so den Gewichtsverlust, woraus die Menge der reinen Salzsäure gegeben werden kann.

Auf gleiche Weise verfährt man, um den nach beendeter Einwirkung auf den Braunstein noch in der Flüssigkeit vorhandenen Ueberschuß an Salzsäure zu bestimmen. Man reiß wie viel die angewendete Säure wirkliche Salzsäure enthält; ferner wie viel der Rückstand noch freie Säure hat und daraus läßt sich dann endlich bestimmen, wie viel theils zur Chlorbildung, theils zur Erzeugung von Chlormangan, Chloreisen und Chlorkalcium zc. verbraucht worden.

Gewöhnlich braucht das Manganüberoxyd eine doppelt so große Menge Säure als das erzeugte Chlor hervorzubringen könnte.

Das Manganoxyd dagegen erfordert ein dreimal größeres Quantum Salzsäure, als das erhaltene Chlor wiederzugeben könnte.

Da nun aber diese Oxyde nie rein im käuflichen Braunstein sind, so muß man immer Proben damit anstellen, um zu finden, wieviel das beigemengte Eisenoxyd, der Kalk und das kiesel-saure Manganoxydul Säure aufnehmen, die natürlich immer als verloren zu achten ist.

Zur Vergleichung verschiedener Braunsteinsorten braucht man nur zu finden, wie viel sie Chlor erzeugen und welche Menge Salzsäure sie dazu erfordern. Man erforscht dann, wie viel von jeder Sorte zur Erzeugung eines Liters Chlor erforderlich ist, und wie viel man dazu Säure braucht. So findet man den Preis eines Liters Chlor, den jede der geprüften Sorte liefert. *)

*) Man kann die Probe auch ganz auf dieselbe Weise anstellen, wenn man zur Chlorbereitung im Großen statt der Salzsäure, Schwefelsäure und Kochsalz

anwendet, denn der mit Kalt, Eisenoxyd u. verunreinigte Braunstein ist dann um so mehr Schwefelsäure, welche diese fremdartigen Gemenge binden.

Anwendung des Mangans und seiner Verbindungen
Das Metall für sich allein wird nicht gebraucht, aber legirt mit Kupfer Zink liefert es ein schönes Weiskupfer, was neuerdings zu Quincaillerieren aller Art verarbeitet wird. Auch in manchen Stahlorten bildet es wesentlichen Bestandtheil, vorzüglich in den aus Spatheisenerz dargen. Die natürlichen Manganoxide werden hauptsächlich zur Chlorbereitung wendet; auch in den Glashütten wird es zur Entfärbung des Glases angewendet, vorzüglich wenn es durch kohlige Substanzen gefärbt ist, die durch Sauerstoff des Braunssteins verbrannt werden. Wird davon zu viel zugesetzt oder geht die Glasmasse auf die Reige, so wird das Glas violett, indem das Manganoxydul wieder in Oxyd verwandelt; etwas zugesetzte Kohle dann sogleich wieder eine Entfärbung bewirken, die im Gegentheil Salpeterzusatz wieder hervorgebracht wird. Der Braunstein wird ferner den Töpfen zur braunen Glasur und in der Porzellan- und Glasmalerei gebraucht. Das Chlormangan versuchte man beim Gattendruck anzuwenden, dem es ein schönes haltbares Braun geben soll. Nach Hünefeld ist sich das mineralische Chamäleon zur gänzlichen Entfärbung des Brauntw



Capitel II.

Eisen. Bindere Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Eisen.

(Lat. ferrum. Franz. Fer.)

1641. Die Eigenschaften des reinen Eisens sind erst neuer Zeit genauer untersucht worden. Das Eisen, wie es zu den mannigfaltigsten technischen und ökonomischen Zwecken verarbeitet wird, ist nicht rein und enthält stets wenigstens ein halb Prozent Kohlenstoff. Will man ein ganz kohlenstofffreies Eisen darstellen, so muß man die Oxide desselben durch reines Wasserstoffgas reduciren; man erhält es dann in Schwammform. Seine Eigenschaften sind diesem Falle nur wenig von denen des gewöhnlichen Eisens verschieden: es ist etwas weicher, bläulich grau und minder schmelzbar; vor einem guten Gebläse läßt es sich jedoch noch schmelzen. Broling stellte ganz reines Eisen dar, indem er gute Eisenfeilspäne mit Eisenoryd in Tiegel packte und vor dem Gebläse einer Schmiedesse schmolz. Das erhaltene Eisen wog 7,8439, während das gewöhnliche nur 7,788 höchstens wiegt. Das spec. Gew. des im Handel vorkommenden Eisens ist ungefähr 7,700. Im kalten Zustand ist das Eisen sehr magnetisch, es verliert aber diese Eigenschaft in der Weißglühhitze. Erst in sehr starker Weißglut, die von Rachenzie auf 138° und von Morveau auf 175° Wedgwood geschätzt wurde, schmilzt es. Bei 90 oder 95° Wedgwood wird es so weich, daß es geschweißt werden kann. Noch hat man das Eisen nicht verflüchtigen können.

1642. Reines Eisen besitzt stets dieselben Eigenschaften, allein das künstliche Eisen ist sehr verschieden, entweder

weil es mehr oder weniger Kohlenstoff enthält, oder weil manchmal Spuren von Phosphor oder Schwefel darin sind. Überhaupt verändern die hämmerbaren Metalle ihre Eigenschaften sehr merklich durch die Anwesenheit des einen oder andern dieser drei Körper, selbst wenn die Menge derselben so gering ist, daß sie kaum auf analytischem Wege bestimmt werden kann. Dieser Umstand veranlaßte, daß man das käufliche Eisen in verschiedene Sorten eintheilt, welche in der practischen Anwendung derselben begründet sind, und deren wahren chemischen Unterschied vielleicht einst die Analyse noch nachweisen wird.

Das gute Eisen hat eine feinkörnige Textur, ohne jedoch im Geringsten blättrig zu seyn. Die feinen Körner werden auf dem Bruche hackig. Wird es hellroth geglüht und in Stäbe geschmiedet, so bekommt es eine faserige Textur, welche vorzüglich beim Abreißen einer Stange bemerkbar wird. Auf dem Bruche zeigen sich mehr oder minder lange Fasern je nach der Güte des Eisens. Bricht das Metall glatt ab, so muß das Korn genau untersucht werden, denn die natürliche Textur desselben ist eigentlich körnig und erst unter dem Hammer oder der Walze wird sie faserig. Ein gutes aber schlecht geschmiedetes Eisen kann also leicht nicht faserig auf dem Bruche seyn. In diesem Falle giebt die Beschaffenheit des Kornes Aufschluß über die Qualität desselben: ist das Eisen feinkörnig und nicht so

Trebgold fand, daß ein Eisenstäbchen von einem Quadratmillimeter Querschnitt bei einer Belastung von 8 Kilogr. seine Länge um 0,000714 vermehrt, dabei aber keine merkliche Veränderung seiner Textur erleidet. Leau dagegen rath mit 6 Kilogr. Belastung bei einer Belastung von einem Quadratmillimeter aufzuhören. *) Zwischen diesen Grenzen kann die Verlängerung mit dem Gewichte im Verhältniß stehend betrachtet werden. Werden die Stäbe wieder weggenommen, so nimmt das Eisen seine ursprünglichen Dimensionen wieder an.

Belastet man stärker, so nimmt die Verlängerung sehr schnell zu und beträgt im Moment des Abreißens 0,18 bis 0,20 der anfänglichen Länge. Das Eisen verliert nach und nach die Eigenschaft, bei Abnahme des Gewichtes seine ursprünglichen Dimensionen wieder anzunehmen. Aus den vielfältigen, in dieser Hinsicht angestellten Versuchen ergab sich nach Karsten im Durchschnitt folgende Resultate:

Zum Zerreißen erforderliches

Gewicht.

in vieredigen Stangen von 26 Mill. jede Seite 40 Kilogr. für den Quadratmill.			
desgl.	13	—	50
desgl.	6,5	—	60—68
unverformt nicht ausgeglüht	89		
desgl. ausgeglüht	44		

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

desgl.

Bei Bauten von Wichtigkeit dürfen sich jedoch die Bauingenieure nicht auf die im Voraus gefundenen Zahlen verlassen, sondern müssen das anzuwendende Eisen jedesmal einer speciellen Prüfung unterwerfen. In der gewöhnlichen Praxis wendet man jedoch zur Erforschung der Zähigkeit dieses Metalls Mittel an, die schneller ein Resultat geben; man schlägt nämlich auf die Stäbe, welche auf den Rand eines Anvilles gelegt werden und biegt sie dadurch hin und her,

*) Die gründlichsten und ausführlichsten Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften des Eisens hat Lagerhjelm neuerdings geliefert und die Resultate, derselben in dem Werke „Versuche zur Bestimmung der Dichtigkeit, Gleichartigkeit, Elastizität, Schmiedbarkeit und Stärke des gewalzten und geschmiedeten Eisens“ bekannt gemacht. Der gelehrte Verfasser hat durch seine Versuche vorzüglich zu entscheiden gesucht, worin der Unterschied des gewalzten und gehämmerten Eisens besteht; eine Frage, deren Beantwortung sowohl in wissenschaftlicher als in technischer Beziehung von großer Wichtigkeit ist. N. u. C.

bis sie brechen. Die Güte des Eisens wird dann nach der Zahl der Schläge bestimmt, welche es aushält, ohne zu brechen. Außer dieser Zähigkeit, welche ihm bei gewöhnlicher Temperatur nicht mangeln darf, muß es noch andere wichtige Eigenschaften besitzen, um sich in der Schmiede gut arbeiten zu lassen. Auch in dieser Beziehung hat man das Eisen vorher genau praktisch zu untersuchen. Bei heißer Rothglut, in der Schweißhitze müssen die Eisentheilechen fest zusammenlöthen oder schweißen, und in diesem Zustand muß es zugleich so zäh seyn, daß es sich unter dem Hammer strecken und verschiedenartig formen läßt, ohne daß es zerbröckelt, berstet oder gar bricht.

1644. Man unterscheidet mehrere Qualitäten des Eisens, je nach dem Vorhandenseyn besagter Eigenschaften. Läßt sich das Eisen unter dem Hammer leicht zusammenbringen ohne zu brechen, so wird es weich genannt; leistet aber hier einen starken Widerstand, so heißt es hart; zu nennt man es, wenn es sich sowohl kalt oder warm mehrere Male hin und her biegen läßt ohne zu brechen; spröde oder kalt brüchiges Eisen widersteht dagegen kalt keinem heftigen Schlag, obgleich es sich zuweilen in der Hitze leicht schmieden läßt; warmbrüchiges Eisen läßt sich wiederum Gegentheile kalt arbeiten, allein bei Rothglut bricht es. Durch Verbindung dieser verschiedenen Eigenschaften ent-

kommen, ist aber minder weich als das Vorige. Seine Fasern sind silberweiß und zeigen sich nur an kleinen rößen. Im Essenfeuer wird es besser, und zwar weil es mehr Kohlenstoff enthält als das Vorige. Das eindringende Dryd wird auf Kosten des darin enthaltenen Kohlenstoffes reduziert und dadurch wird das Eisen weicher.

3.) Weiches und sprödes Eisen. Es läßt sich arm leicht biegen, aber kalt bricht es. Die Fasern sind ungelblich und kurz. Wird das weiche und zähe Eisen im Schmieden verbrannt, so verwandelt es sich in diese erte. Dieser Fehler rührt vorzüglich von der Einlagerung der kleinen Menge Eisenorydes zwischen die metallischen Theilchen her.

4.) Hartes und sprödes Eisen. Der Kohlenstoffgehalt ist zu groß, was von einem fehlerhaften Frischen zurühren scheint. Es läßt sich schwer schmieden und bricht schon kalt beim Darauffschlagen; zuweilen bricht es auch warm.

5.) Weiches und brüchiges Eisen. Es kann leicht geschmiedet werden und läßt sich mit Vorsicht biegen, heftige Schläge machen es abspringen. Spuren von Phosphor reichen schon hin einem kohlenstoffarmen Eisen diese zerbrechliche Beschaffenheit zu ertheilen.

6.) Hartes und brüchiges Eisen. Dieses enthält mehr Kohlenstoff als das vorige, ist aber auch phosphorhaltig; man nennt es gewöhnlich kaltbrüchig. Warm läßt es sich biegen, kalt bricht es äußerst leicht. Die Phosphormenge, welche im Stabeisen vorhanden seyn kann, ist sehr verschieden. Karsten, der phosphorhaltiges Eisen untersuchte, fand 0,75 Prozent in einer Stange, welche mehrmals hin und her gebogen werden konnte. Eine zweite aber zähe Stange enthielt 0,81. Das untersuchte Eisen stammte von Torgelow in Pommern. Im Eisen von Peitz der Neumark variierte die Phosphormenge zwischen 0,66 und 0,84 Prozent. An beiden Orten schmelzt man Gumpferz, welches viel phosphorsaures Eisen enthält.

Enthält das Eisen nur 0,3 Phosphor in 100, so kann mit den besten Sorten ohne Nachtheil verschmiedet werden.

Bei $\frac{1}{2}$ Prozent Phosphorgehalt ist es schon bedeutend weniger zäh, allein um entschieden kaltbrüchig zu seyn, sind wenigstens 0,60 Prozent nöthig.

Ein Phosphorgehalt ist dem Eisen stets nachtheilig bei der Stahlfabrikation, mag derselbe auch noch so klein seyn.

7.) Hartes und rothbrüchiges Eisen. Es enthält etwas Schwefel, läßt sich kalt biegen, bricht aber im rothglühenden Zustand. Zuweilen tritt diese Eigenschaft nicht besonders hervor und dann läßt sich das Eisen in der Weißglühhitze schmieden und schweißen, bricht aber in der Rothglut.

Nach Karsten sind 0,0004 Schwefel schon hinreichend, um das Eisen rothbrüchig zu machen. Diese Eigenschaft zeigt sich, wenn man dasselbe zu schmieden oder schweißen versucht.

1645. Unter den Substanzen, welche im Eisen vorkommen können, giebt es einige, welche sehr wesentlichen Einfluß auf die technischen Eigenschaften dieses Metalls äußern. Z. B. wenn von Kalium oder Natrium nur 0,000 vorhanden sind, so machen diese es schon minder schweißbar und härter. Beide Metalle verhalten sich in dieser Hinsicht wie das Silber, von dem 0,0004 dieselbe Wirkung äußern. Glücklicherweise besitzt das Calcium, welches so häufig im Eisen vorkommen kann, während die erwähnten Metalle nur selten sich darin finden. Diese Eigenschaft nicht in

orten und Ursprung der Eisensorte.	Kohlenstoff in 1,00000.	Silicium in 1,00000.	Phosphor in 1,00000.	Mangan in 1,00000.
schwedisches Eisen ste Qualität . .	0,00293	Spuren	0,00077	Spuren
gleiches zweite Qualität	0,00249	0,00025	Spuren	Spuren
von Creusot aus der Cham- pagne	0,00159	Spuren	0,00412	Spuren
in, welches aus ariser altem Ei- sen dargestellt war	0,00193	0,00412	0,00210	Spuren
von Berri . . .	0,00245	0,00210	0,00160	Spuren
rothes Eisen von r Mosel	0,00162	Spuren	0,00177	Spuren
	0,00144	0,00070	0,00510	Spuren

Aus den hier aufgeführten Resultaten der chemischen Analyse ergibt sich, daß selbst das reinste Eisen noch etwas Kohlenstoff enthält, welcher durch das Frischen nicht wegge-
 ft werden kann, und der ohne Zweifel Einfluß auf die
 ischen Eigenschaften desselben hat. Das Silicium mag
 ich wie der Kohlenstoff die Qualität des Eisens verän-
 ; wie Phosphor und Schwefel wirken, haben wir be-
 gesehen.

1646. In der Natur existiren sehr verschiedenartige
 Bindungen des Eisens, die zum Theil in großen Massen
 ommen; selten aber findet sich das Eisen im reinen Zu-
) oder gediegen. In Canaan (Connecticut) fand man
 egenes Eisen in Gängen eines Quarzfelses oder in dün-
 Lagen im Glimmerschiefer. Die Stücke waren ein hal-
 Pfund schwer. Die Structure desselben ist krystallinisch
 deutet auf tetraedrische Form hin. Das spez. Gew.
 irt zwischen 5,95 und 6,72. Es enthält kein fremdes
 all, ist aber von Graphitschüppchen durchdrungen und
 rt sich hierdurch dem natürlichen Stahl. Die geringe
 igkeit dieses Eisens läßt einigen Zweifel über seine
 theit.

Metallisches Eisen oder vielmehr Legirungen desselben kommen auch in den Meteorsteinen vor.

Man kennt vom Eisen zwei verschiedene Dryde: das Drydul und das Dryd; außerdem existirt noch eine Verbindung beider, die man lange unter dem Namen des schwarzen oder magnetischen Drydes oder Eisenmohrs als eine besondere Drydationsstufe aufführte.

Eisenoxydul. (Protoxide de fer.)

1647. Das Eisenoxydul ist noch nicht isolirt dargestellt worden; es bildet die Basis der grünen Eisensalze. Vermittelt Alkali läßt es sich aus den Drydulsalzen als Hydrat abscheiden. Der Niederschlag ist schmutzig weiß und verwandelt sich durch Erhitzung in schwarzes Dryd, indem er sein Wasser verliert und Wasserstoff dabei entbindet.

Das Eisenoxydul ist eine sehr kräftige Basis; es bildet sich auch bei Auflösung des Eisens in einer verdünnten Säure, wenn es nämlich auf Kosten des Wassers, nicht aber der Säure sich oxydirt. Auf diese Weise bestimmt man auch die Zusammensetzung des Dryduls, denn man braucht nur die Menge des Wasserstoffs zu messen, welche sich bei der Auflösung eines bestimmten Quantum metallischen Eisens in verdünnter Schwefelsäure entbindet.

Es besteht aus 1 At. Eisen = 339,1 und 1 At. Sauerstoff = 100 und in 100 Thl. aus 77,23 G. und 22,77 G.

was vorzüglich dann Statt findet, wenn man es aus seinen salzigen Auflösungen durch überschüssiges Ammoniak fällt, wobei sich dann auch ein auflösliches Doppelsalz bildet. Die Auflösung des Dryduls in Ammoniak wird an der Luft so gleich zersezt, indem ersteres in Dryd übergeht; durch Kochen wird es dagegen nicht zersezt.

Das Eisenorydul entzieht vielen Körpern Sauerstoff und reagirt auch außerdem auf eine merkwürdige Weise, wovon bei Betrachtung der Eisenorydulsalze weiter unten die Rede seyn wird.

Eisenoryd.

(Synon. Eisensafran. Lat. Ferrum oxydatum, Crocus martis. Franz. Peroxide oder sesquioxide de fer.)

1648. Dieses Dryd erhält man bei vielen chemischen Operationen; es findet sich auch häufig in der Natur und zwar entweder rein oder als Hydrat.

Als Pulver ist es blutroth, diese Farbe verändert sich aber nach der Temperatur, welcher es ausgesetzt war. In der hellen Rothglühhitze wird es violett und bleibt so auch nach dem Erkalten. In einer niedrigeren Temperatur wird es heller roth. Dieses Dryd ist nicht magnetisch. Im Essensfeuer sintert es zusammen, ohne jedoch zu schmelzen und löst sich dann sehr schwierig in Säuren auf. Das spez. Gew. ist nach Boullay = 5,225. Es besteht aus 2 At. Eisen = 67,345 und 3 At. Sauerstoff = 300 oder enthält in 100 Thl. 69,34 E. und 30,66 S. Man findet diese Zusammensetzung, indem man das Eisen durch Salpetersäure in salpetersaures Eisenoryd verwandelt und das Produkt glüht, wobei man das reine Dryd als Rückstand erhält.

Das Eisenoryd gehört zu den indifferenten Dryden; die Salze desselben sind auch nur schwierig neutral darzustellen. In mehreren Fällen spielt es die Rolle einer Säure; es verbindet sich aber weder mit Kali noch mit Natron und löst sich auch in Ammoniak nicht auf. Durch diese Basen wird es in gelblich braunen Flocken aus seiner

Auflösung vollkommen gefällt und zwar als Hydrat. Ferrus löst sich sehr leicht wieder in Säuren auf, wird es durch Glühen seines Wassers beraubt, so vermindert dessen Auflöslichkeit sehr; ist es aber sogar einer Weiß ausgesetzt worden, so löst es sich nachher nur noch in concentrirten und kochenden Säuren langsam auf.

1649. Einige Dryde und namentlich das Eisenoxyd besitzen eine merkwürdige Eigenschaft. Sind sie nämlich Säuren zu auflösliehen Salzen verbunden, so werden nach H. Rose's Erfahrung durch die Alkalien leicht vollständig gefällt; fügt man aber der Auflösung Blutwurz oder im warmen Wasser aufgelöste Gallerte, arabisches Gummi, Stärkezucker, Harnzucker, Glycerin, Mannazucker hinzu, so erfolgt durch Alkalien keine Fällung des Eisens mehr. Weinstein-, Zitronen-, Apfel-, Schleim-, Chondroitin- und Gallert-Säure wirken eben so. Überhaupt scheinen organischen Stoffe, welche sich nicht unzersezt verflüchtigen lassen, diese Eigenschaften zu besitzen; dagegen zeigen flüchtigen Stoffe kein solches Verhalten. Eine Ausnahme macht die Harnsäure, denn obschon sie in der Hitze zersezt wird, so verhindert sie doch die Fällung des Eisenoxydes nicht. Auch die Thonerde besitzt diese Eigenschaft allein es bedarf einer großen Menge organischer Stoffe, ihre Fällung zu verhindern.

1650. Nach Wagners wird das Eisenoxyd b

schaft gar nicht, woraus folgt, daß das bei höherer Temperatur reduzirte Eisenoxyd nicht pyrophorisch ist. Es gilt dieß jedoch nur vom reinen Eisenoxyd, denn Thonerde haltiges ist stets pyrophorisch, und wenn es auch nur 4 bis 12 Proz. davon enthält. In solchen Gemengen wird das Eisenoxyd nur allein reduzirt und die Thonerde, die es fein zertheilt erhält, verhindert das Zusammenbacken der Eisentheilehen und erleichtert somit das Einbringen der zündenden Luft. Kobalt, Nickel und sogar Kupfer besitzen ebenfalls diese schwer erklärliche Eigenschaft, die also denjenigen durch Wasserstoff reduzierbaren Metallen zuzukommen scheint, welche schwer schmelzbar sind und deren Oxyde in der Hitze nicht für sich reducirtbar ist. Magnus nimmt an, daß die Entzündung durch die von der Kondensation der Luft herrührenden Erwärmung bewirkt werde. Ohne Zweifel ist dieß mit eine Hauptursache, allein sie erklärt weder den Einfluß des Wasserstoffs noch den der Kohlensäure.

Die Reduktion des Eisenoxydes durch Wasserstoff bietet ein sehr einfaches und ganz vorzügliches Mittel zur Analyse desselben dar, und sie ist auch das einzige Verfahren zur Darstellung des reinen Eisens. Die Kohle reducirt ebenfalls das Eisenoxyd leicht und zwar in der Kirschrothglüh-hitze schon, wobei sich Kohlenoxydgas bildet.

Das Chlor wirkt kräftig auf das Eisenoxydhydrat und bildet damit Chloreisen und chloresaures Eisenoxyd. Schwefel verwandelt es in der Rothglut in Schwefeleisen, indem sich zugleich schweflichte Säure erzeugt. Der Phosphor bildet damit unter denselben Umständen Phosphoreisen und phosphorsaures Eisenoxyd.

Durch Kalium und Natrium kann es reducirt werden.

1651. Das Eisenoxyd ist sehr weit in der Natur verbreitet. Es kommt in verschiedenen Formen und bisweilen ganz rein vor. Als Eisenglanz ist es fast ganz schwarz, metallisch glänzend, giebt aber zerrieben ein rothes Pulver; eine Varietät desselben ist der aus dünnen, metallisch glänzenden Schuppen bestehende Eisenglimmer. Als Blutstein ist es dunkelroth in konzentrisch strahligen Massen, die auf dem Strich blutroth sind. Das Eisenoxyd kommt fer-

ner als dichter körniger und erdiger Rotheisenstein vor. Diese natürlichen Eisenoryde sind meist Gemenge mit Thon, kohlenfauren Kalk und Manganoryd und nicht selten auch mit Sand verunreinigt.

Das krystallinische natürliche Eisenoryd ist schwierig in Säuren auflöslich, und man behandelt es deshalb bei Analysen mit kochendem Königswasser. Zuweilen enthält es Kieselerde, Kalkerde, phosphorsauren Kalk und Arsenikfließ; auch Schwerspath seltener aber Schwefelkies begleitet dasselbe. In der neuesten Zeit hat man auch im natürlichen Eisenoryd Spuren von Ammoniak angetroffen.

Man findet den Eisenglanz und Rotheisenstein überhaupt an vielen Punkten der Erde; am berühmtesten ist der von der Insel Elba, der schon von den alten Römern bergmännisch gewonnen wurde. Er liefert gewöhnlich ein gutes Eisen.

Nachstehende Analysen zeigen wie verschiedenartig diese Eisensteine zusammengesetzt sind:

	Roseldepartement (1)	Afrikanisches Mineral (1)	Elbain (2)	Luxemburg (3)	Framont (3)	Lavoulte (1)
Eisenoryd . . .	93,30	99,00	87,0	94,0	93,3	
Manganüberoryd	0,00	0,40	2,5	2,0	0,0	
Kieselerde . . .	6,80	0,00	5,0	2,0		
				Thon		3,04
Thonerde . . .	2,00	0,40	2,0	0,0		
Wasser . . .	0,15	0,15	3,5	2,0		3,03
	102,25	99,95	100,0	100,0		99,37

weilen Kugelform und heißt dann Cumpferz. Selten kommt es rein vor und ist gewöhnlich mit Thon, Kiesel-erde oder Kalk gemengt; auch Manganoryd ist ein häufiger Begleiter desselben. Man fand es zuweilen mit Thonerdehydrat, ja selbst mit Titan. Manche erdige Eisenorydhydrate enthalten auch kohlensaures und kiesel- saures Zink; andere phosphor- saures Eisen. Abgesehen von diesen zufälligen Beimischungen, so ist die Zusammensetzung des natürlichen Hydrats doch nicht immer dieselbe, gewöhnlich enthält es 14—15 Proz. Wasser, oder besteht aus 2 At. Eisenoryd = 1956,84 und 6 At. Wasser = 337,50.

Man findet zuweilen Hydrate, welche 9—10 Proz. Wasser, andere dagegen, welche bis 20 Proz. enthalten; aus nachfolgenden Analysen ist die Verschiedenheit der Mischung natürlicher Eisenorydhydrate ersichtlich.

	Gasförmiges von Bieders (1)	Dichtes von Saal Elba (1)	Dichtes von Niederrhein (2)	Dichtes vom Cher. depart. (3)	Dichtes vom Mosel- depart. (3)
Eisenoryd . . .	82,00 . . .	83,00 . . .	80,25 . . .	82,20 . . .	85,10
Wasser . . .	14,00 . . .	12,00 . . .	15,00 . . .	12,20 . . .	12,20
Manganoryd . . .	2,00 . . .	Spur . . .	0,00 . . .	3,80 . . .	0,00
Kiesel-erde . . .	3,00 . . .	5,00 . . .	3,75 . . .	0,02 . . .	0,02
Thonerde . . .	0,00 . . .	0,00 . . .	0,00 . . .	2,00 . . .	2,70
	101,00	100,00	99,00	100,22	100,02

Selten übersteigt der Wassergehalt 16 Proz., sinkt aber oft auf 9—10 Proz. herab.

1653. Das körnige Eisenorydhydrat zeigt eine noch weit weniger konstante Mischung, und ist, wie aus nachstehenden Analysen ersichtlich, stets mit verschiedenen Mineralstoffen verunreinigt.

	von Berri (1)	von Corroze-dep. (2)	von Donnedep. (2)
Eisenoryd . . .	70,00 . . .	61,00 . . .	63,7
Wasser . . .	15,00 . . .	15,00 . . .	14,00
Manganoryd . . .	0,00 . . .	0,00 . . .	0,70
Kiesel-erde . . .	6,00 . . .	12,00 . . .	6,40
Thonerde . . .	7,00 . . .	12,50 . . .	3,10
kohlens. Kalk . . .	0,00 . . .	0,00 . . .	7,00
phosphor. Kalk . . .	0,00 . . .	0,00 . . .	5,10
	98,00	100,50	100,00

^{*)} (1) D'Aubuisson. (2) Banquelin. (3) Berthier.

^{**)} (1) D'Aubuisson. (2) Berthier.

Alex. Brongniart zeigte, daß sich zwei Varietäten körniger Eisensteine nach ihrem geognostischen Vorkommen von einander unterscheiden lassen. Die eine ist das oolitische oder rogensteinartige Eisenoxydhydrat, bestehend aus glänzenden Körnern, welche nicht größer als Hirsenkörner sind. Man findet sie in den mittlern und untern Lagen des Juraalkaltes. Selten giebt diese Varietät gutes Eisen, was Brongniart einem Gehalt an phosphorsauren Salzen zuschreiben zu müssen glaubt, welche von den darin vorkommenden Resten von Meerschaaalthieren herrühren mögen.

Die zweite Varietät ist das Bohnenerz, welches oft aus runden glänzenden Körnern besteht, die jedoch größer als die vorigen sind. Sie haben wenigstens Erbsengröße und erreichen oft den Umfang einer Faust, ja selbst eines Kopfes. Die größern Körner sind gewöhnlich knollig. Es kommt dieses Mineral nur in den jüngsten Gebirgsformationen vor und ist höchstens durch Dammerde oder aufgeschwemmtes Land bedeckt. Schaalthiere finden sich darin nicht vor, jedoch zuweilen, obschon selten Knochen von Säugethiere. Das Bohnenerz giebt gewöhnlich gutes Eisen, was Brongniart der Abwesenheit von phosphorsauren Salzen zuschreibt. Um diesen Punkt gehörig auszumitteln, wären Analysen erforderlich, die sowohl in metallurgischer als in naturgeschichtlicher Hinsicht interessante Aufschlüsse geben

benen Verhältnissen. Man findet ferner Sand, Thon, kuren Kalk und Magnesia, Bitumen und selbst Chromarin, wie aus nachstehenden Analysen ersichtlich ist.

	der Kamenart (1)	Von Smaland	Von Schles-	Von Mün-	Von Cassel
		in Schweden (2)	wig (3)	sterberg (1)	
b	67,50	62,56	62,92	51,92	55,65
idul	0,00	0,00	0,00	7,50	2,80
oxyd	1,50	2,60	4,18	3,20	1,25
ersäure	8,00	0,68	3,44	3,91	2,50
de	0,00	20,40	8,12	3,89	7,15
ia	0,00	5,80	0,00	0,60	0,00
Kalk	0,00	0,00	0,00	0,00	1,60
e	0,00	0,00	4,60	0,00	0,00
n	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10
	23,00	7,50	18,40	29,10	17,60
	0,00	0,00	0,00	1,00	11,35
	100,00	99,54	101,66	100,62	100,00

Der Hauptcharakter des Raseneinsteins ist sein starker Gehalt an Eisenorydhydrat. Das darin befindliche Eisenoryd kann von der Reaktion organischer Substanzen zerfallen; seine Menge ist sehr verschieden. Der Wassergehalt variiert gewöhnlich zwischen 17 bis 21 Prozent. Pfaff in Schleswig zwei Varietäten von Raseneisenstein, die nur Eisenorydul mit erdigen Substanzen gemengt sind, nebst etwas hygrometrischem Wasser.

Ocher. (Ogres.)

1655. Die verschiedenen Ocherarten sind entweder Eisenoryd oder Eisenorydhydrat, welches mit einer ziemlich beträchtlichen Menge Thon oder Mergel gemengt ist. Der gelbe Ocher enthält Eisenoryd, der gelbe Eisenorydhydrat und der braune ein Gemenge dieses Hydrates mit Eisenorydhydrat (Umber).

Röthel Ocher. Der Röthel gehört hierher; er findet sich zwischen Thonschiefer und zeigt selbst eine schiefere Struktur. Im Bruche ist er matt und erdig und schreibt Pariser. Man schneidet den Röthel und faßt ihn in einem als Rothstifte, die aber häufig von schlechter Beschaffenheit sind.

1) Kamen. 2) Moren. 3) Pfaff.

fenheit sind. Um diesem Uebelstand zu begegnen, ver-
man jetzt künstliche Nothstifte. Nach Lomet sch-
man den gestoßenen Röhel, um die gröbern sandigen
abzusondern. Das feine, zuletzt sich absetzende Pulver
dann mit Gummivasser gemischt, hierauf bis zur erfo-
chen Teigkonsistenz abgedampft, in Stifte geformt u
Schatten getrocknet. Man kann die Stifte etwas
machen, wenn man dem Teige Seife zusetzt, alle
Striche werden dann zuweilen ziemlich glatt. Nach
den Vorschriften erhält man Nothstifte von verschi
Beschaffenheit.

Röhel. Arabisches Gummi.

1000	31	Stifte, sehr weich, jedoch zu große nungen tauglich.
1000	36	„ markig, etwas weich, aber zu Zeichnungen vortrefflich.
1000	42	„ schon etwas fest, aber ablass- deshalb ganz zum gewöhnlich brauch geeignet.
1000	47	„ ein wenig fester, und ganz zu Gegenständen sich eignend.
1000	52	„ sehr fest; zur Vollendung i tailpartien.
1000	57	„ hart; sie lassen sich nur äußerst rig gebrauchen.

Hasenblase.

1000

62

vortrefflich: andere Theilpartien

Gelber Ocher. Dieser ist ein Gemenge von Thon und Eisenorydhydrat. Wahrscheinlich ist das Hydrat des gelben Ochers verschieden von dem der Brauneisensteine, und zwar reicher an Wasser als dieses. Proust fand in einem ganz reinen, nicht mit Thon gemengten Eisenoher von Artana: Eisenoryd 78,57 und Wasser 21,43, oder 1 Atom vom Erstern und 4 Atome des Letztern. Vielleicht ist der gelbe Ocher ein Hydrat von bestimmter Zusammensetzung, allein da er fast stets mit Thon gemengt ist, so läßt sich dieß sehr schwer ausmitteln. Folgende Analysen zeigen die Verschiedenheit der chemischen Konstitution gelber Ocher.

	Ocher von Pourrain			falschirter Ocher			falschirter Ocher		
	(1)			von Pourrain (2)			von Bitry (2)		
Eisenoryd .	12,4	. . .	20,0	. . .	3,0				
Thon . .	80,0	. . .	74,0	. . .	94,0				
Wasser . .	7,6	. . .	0,0	. . .	0,0				
Kalk . .	0,0	. . .	5,0	. . .	3,0				
	100,0			99,0			100,0		

Ist die letztere Analyse richtig, so enthält der Ocher von Bitry nur sehr wenig Eisenoryd. In Frankreich wird gelber Ocher gegraben zu Bierzon (Verri), Thonnay (Brie), in Bitry (Nièvre-Depart.), Bourges bei Moragne, Pourray bei Auxerre und in Alais (Gar-Depart.) etc.

Man schlämmt den Ocher gewöhnlich, um ihn von den größern sandigen Körnern zu scheiden, und bringt dann die getrocknete pulverisirte Masse in den Handel. Soll der gelbe Ocher in rothen verwandelt werden, so glüht man ihn in Flammöfen so lange, bis er die gewünschte Farbe erhalten hat.

Brard machte auf einen Ocher aufmerksam, der sich zu Combal in Savoyen findet; dieser unterscheidet sich von den gewöhnlichen Ochern und hat eine sehr schöne Farbe. Nach Laugier enthält er in 100 Thl. Kiesel Erde 44, Thon Erde 20, Eisenoryd 19, Bleioryd 3, Kalk 2, Kupferoryd 1,5, Magnesia 1, Wasser 7.

Wahrscheinlich hat die Gegenwart von Kupfer und Bleioryd Einfluß auf seine Farbe.

1656. Umbra. Die von den Malern angewandte Umber ist gewöhnlich ein Gemenge von Eisen- und Man-

ganorxydhydrat. Zuweilen nennt man auch die erdige Braunkohle so, allein in dieser ist die Humussäure, der färbende Bestandtheil. Klaproth fand in einer Umber von der Insel Cypern: Eisenorxyd 48, Manganorxyd 20, Kiesel-erde 13, Thonerde 5, Wasser 14.

Die Umber ist sonach Eisenorxydhydrat, welches durch Manganorxydhydrat braun gefärbt ist. Sie wiegt ungefähr 2, zerfällt leicht im Wasser und klebt an der Zunge; sie kommt in dicken Massen vor, ist weich, zerreiblich und färbt stark ab. Man wendet sie in der Porzellanmalerei zu Braun an.

Ein der Umbra ähnliches Produkt ist wahrscheinlich auch die Erde von Siena, die aber weniger Manganorxyd enthält. Sie kommt bei Siena in Italien vor und wird in der Malerei angewendet. Durch Glühen wird sie röthlich braun und heißt dann gebrannte Erde von Siena.

Eisenorxyd-Oxydul.

(Synon. Eisenmoor. Lat. Oxidum ferroso-ferricum, Aethiops martialis. Franz. Deutoxide de fer.)

1657. Man begreift unter diesem Namen verschiedene Gemenge von rothem Eisenorxyd und Eisenorxydul. Diese

Der Hammerschlag ist sehr magnetisch, besitzt ein spez. Gew. von $5\frac{1}{48}$ und erscheint als Pulver graulich-schwarz und glanzlos. Obschon dieses Dryd ursprünglich geschmolzen ist, so läßt es sich doch nur sehr schwierig aufs Neue schmelzen, was andeutet, daß bei seiner Bildung eine sehr hohe Temperatur Statt finden muß. Das Hammerschlag-oryd entsteht immer, wenn das weißglühende Eisen mit einem höhern Dryde in Berührung kommt, so wie auch, wenn man eine Eisenmasse bei sehr hoher Temperatur unvollkommen oxydirt. Es findet diese Drydbildung sogar Statt, wenn man Eisen in reinem Sauerstoffgase verbrennt. Beide Resultate beweisen, daß der Hammerschlag die niedrigste Drydationsstufe des Eisens ist, welche im isolirten Zustand existiren kann. Versucht man, den Hammerschlag theilweise zu desoxydiren, so wird er stets zu Metall reduzirt, ohne Drydul zu bilden. Es geht daraus hervor, daß das Hammerschlagoryd nur dann rein ist, wenn es in Gegenwart eines Überschusses von metallischem Eisen erzeugt worden; man findet gewöhnlich darin auch zwei von einander trennbare Lagen, deren eine 27 Prozent Sauerstoff und die andere 25 Prozent enthält. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die eine ein unveränderliches Gemisch ist, während die Zusammensetzung der andern nach der Dauer des Luftkontaktes veränderlich seyn mag.

Mit Schwefelsäure und Salzsäure behandelt giebt das Hammerschlagoryd Eisenoryd- und Eisenorydul-Salze. Berthier fand immer in 100 Hammerschlag 34—36 Eisenoryd; es besteht demnach derselbe aus

4 At. Eisenorydul	= 64,2	oder aus	6 At. Eisen	= 74,5
1 At. Eisenoryd	= 35,8	—	7 At. Sauerstoff	= 25,5
	100,0			100,0

Mosander fand dagegen den Hammerschlag zusammengesetzt aus 72,92 Drydul und 27,08 Eisenoryd. Der Hammerschlag enthält bisweilen auch Eisenorydulsilikat, ja sogar metallisches Eisen. Im ersten Fall bleibt bei der Auflösung Kieselersdehydrat zurück, und im zweiten entbindet sich Wasserstoffgas.

1659. b. Dryd durch Wasserzersehung. Leitet man Wasserdämpfe über rothglühendes Eisen (4), so bildet sich ein besonderes Dryd und Wasserstoffgas wird frei. Das erhaltene Dryd ist glänzend schwarz, sehr magnetisch, krystallinisch und wiegt 5,4. In Säuren löst es sich auf und bildet damit Eisenorydul- und Dryd-Salze; es besteht demnach aus Drydul und Dryd. Gay-Lussac fand, daß dasselbe stets auf gleiche Weise zusammengesetzt ist und 27—28 Proz. Sauerstoff enthält; es besteht sonach aus 3 At. Eisen und 4 At. Sauerstoff oder aus 1 At. Dryd und 1 At. Drydul.

1660. c.) Natürliches Eisenorydul-Drydul oder Magneteisenstein. Die Mineralogen hielten ihn für Drydul (fer oxidulé); Gay-Lussac zeigte aber früher schon, daß er mit dem vorigen identisch sey, und spätere Untersuchungen von Berzelius bestätigten dieß.

Der Magneteisenstein ist im einen Zustand metallisch glänzend und zuweilen in Octaedern krystallisirt, welche in Talk oder Chlorit eingewachsen sind. Sein spec. Gew. varriert zwischen 4,3 und 5, dieß rührt aber von fremdartigen Beimengungen her, denn es sollte eigentlich 5,4 seyn. Häufig ist der Magneteisenstein attractorisch, was dem Einflusse des Erdmagnetismus zuzuschreiben ist, der während seines langen Aufenthaltes in der Erde auf ihn gewirkt hat.

Dieses Mineral kommt meistens in dem Uraehirac vor

Karsten lieferte folgende Analysen dieses Eisenerzes:

	Von Danmora.	Von Tyrol.	Von Grönwara, in Lappland.	Von Arendal, in Norwegen.
Eisenoxyd . . .	69,95 . . .	67,56 . . .	69,40 . . .	68,03
Eisenoxydul . .	29,53 . . .	28,66 . . .	28,25 . . .	29,25
Gangart . . .	0,15 . . .	0,00 . . .	0,00 . . .	2,45
Titaneisen . . .	0,25 . . .	3,31 . . .	0,00 . . .	0,00
Eisenglanz . . .	0,00 . . .	0,00 . . .	1,85 . . .	0,00
	99,88	99,53	99,50	99,73

In Schweden, Norwegen und Rußland wird der Magneteisenstein in großen Massen gewonnen und daraus vorzügliches Eisen dargestellt. Man röstet diese Eisensteine, um den bisweilen in geringer Menge darin vorkommenden Schwefel und Arsenik zu verflüchtigen. *) Das Vorhandenseyn des Titans macht die Eisenerze sehr strengflüssig; übrigens aber hängt die Schmelzbarkeit derselben von der Gangart ab.

1651. d.) Eisenmohr. Dieses ist ein pharmazeutisches Präparat, dessen Mischung aber noch nicht genau gekannt ist; wahrscheinlich ist es ein Hydrat. Man bereitet es, indem man 5—6 Kilogr. reine Eisenseilspäne mit Wasser befeuchtet, und von Zeit zu Zeit umrührt; dadurch erwärmt sich die Masse und es gehen Wasserdämpfe davon weg. Das sich verflüchtigende Wasser wird immer wieder durch neues ersetzt, und so ist dann nach Verlauf von 4—5 Tagen die Drydation sehr vorgerückt. Man rührt die Masse nun mit Wasser ein und schlämmt das gebildete Dryd ab; mit dem noch nicht oxydirten Eisen wird dieselbe Operation wiederholt. Das Dryd wird auf einem Filter gesammelt, ausgepreßt und getrocknet.

Die Bildung des Eisenmohrs erklärt man folgendermaßen: ein Theil des Eisens wird anfangs auf Kosten des vom Wasser absorbirten Sauerstoffs der Luft in Eisenoxyd verwandelt. Dieses bildet nun mit dem noch nicht oxydirten Metall eine einfache galvanische Kette, welche das Wasser zersetzt; hierdurch wird auf dessen Kosten neuerdings Eisen oxydirt, wäh-

*) Der Hauptweck des Röstens der nordischen Magneteisensteine ist, um den Zusammenhang der dichten und festen Massen zu vermindern und sie mürber zu machen, damit sie nachher im Hochofen leichter schmelzen. H. u. G.

kleinen Stücken hineingethan, außerdem aber pulverisirt. Hierauf wird die Luft im Glase durch Kohlensäure ausgetrieben, die man durch eine bis auf den Boden hinabreichende Röhre hineinströmen läßt. Ist das Glas damit angefüllt, so gießt man schnell die zur Auflösung erforderliche Salzsäure hinein, verschließt das Fläschchen mit dem Glasstöpsel und steckt, um alle Luft abzuschließen, seinen Hals in Wasser. Nach geschehener Auflösung öffnet man das Glas und gießt schnell mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Wasser hinein. Das Schwefelwasserstoffwasser muß vollkommen klar seyn, oder außerdem müßte man es vorher schnell filtriren. Die Flasche wird wieder verschlossen und deren Hals wieder ins Wasser gesteckt. Die Flüssigkeit wird nun milchig und nach Verlauf von einigen Tagen hat sich Schwefel daraus abgesetzt. Enthielt das Mineral bloß Eisenoxydul, so zeigt sich kein Schwefelniederschlag. Sobald der Schwefel sich vollkommen abgesetzt hat, so gießt man die darüber stehende Flüssigkeit ab, bringt den Schwefel schnell auf ein gewogenes Filter, und wäscht ihn aus. Man muß so viel als möglich den Zutritt der Luft zu verhindern suchen, damit nicht aus dem überschüssigen Schwefelwasserstoff noch Schwefel niederfalle. Das Filter wird hierauf getrocknet und gewogen; man verbrennt es sodann, um zu sehen, ob der Schwefel rein war. Sollten unaufgelöste Theile aus dem Mineral damit gemengt gewesen seyn, so bleiben

Zerlegung eines Gemenges v. Eisenorydul u. Dryd 41

leicht verschließt. Das Gold wird durch das Drydul resirt, ist aber nur Eisenoryd vorhanden, so findet keine Oxydation Statt. Nach Verlauf von einigen Tagen bringt man das Gold auf ein Filter, trocknet und glüht es und bestimmt dessen Gewicht. Es läßt sich hieraus leicht die Sauerstoffmenge berechnen, welche zur Umwandlung des Dryduls in Dryd nöthig war. Die letztere Methode ist besonders zu vorzuziehen, wenn in dem eisenhaltigen Körper auch Kupfer vorhanden sind, die durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Sie dient übrigens auch als Kontrolle für die andere. *)

Auch Chlor kann man zu diesen Bestimmungen anwenden, indem dieses die Drydulsalze oder das ihnen entsprechende Chlorür verändert. Man löst den zu untersuchenden Körper in Salzsäure auf, verbünnt mit Wasser und theilt die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile. Der erste wird mit salpetersaurem Silber versetzt und dadurch die darin befindliche Menge Chlor bestimmt. In die zweite Hälfte leitet man einen Strom Chlor, welches ganz von Salzsäure gereinigt ist, indem man es durch eine mit Chlorkalk gefüllte Röhre geleitet hat. Ist ein Chlorüberschuß vorhanden, wird derselbe durch Aufkochen wieder verjagt und dann die Flüssigkeit durch salpetersaures Silber gefällt. Die bei der letzten Fällung erhaltene Gewichtsvermehrung an Chlorür zeigt das Chlor an, welches zur Verwandlung des Chlorürs in Chlorid nöthig war. Dieses Verfahren giebt so genaues Resultat, daß 439 Eisenorydul, welche zur Verwandlung in Dryd nur 50 Thl. Sauerstoff nöthig haben, 50 Thl. Chlorsilber geben.

Hat man durch Übung einige Geschicklichkeit erlangt, läßt sich derselbe Zweck auch dadurch erreichen, daß man 3 Eisenoryd als schwächere Basis durch ein tropfenweise zugefügtes kohlensaures Alkali aus der vorher sauer gemach-

*) Eine äußerst einfache, sichere Methode zur Scheidung des Eisenoryds vom Drydul machte neuerlichst Herr Hofrath Fuchs bekannt. Der kohlensaure Kalk in Pulverform einer Auflösung beider Dryde zugelegt, scheidet das Dryd daraus ab und läßt das Drydul aufgelöst. (Schweigger-Seidel n. Jahrbuch der Physik und Chemie. Bd. 2 S. 164). M. u. E.

ten Flüssigkeit zuerst fällt, wobei dann das Drydul auflöst bleibt.

Eisenchlorür oder salzsaures Eisenorydul
(Protochlorure de fer.)

1665. Man bereitet es durch Auflösung des metallischen Eisens in wässriger Salzsäure bei gelinder Wärme; es entbindet sich Wasserstoff und man erhält eine grüne Eisenchlorürsolution. Wird diese abgedampft und roth glüht, so bleibt die trockne Verbindung zurück; diese schmelzbar, aber nicht sehr flüchtig. Sie sublimirt sich doch in weißen glimmerartigen Blättchen, wenn man sie in einer irdenen Retorte bis zur Rothglut erhitzt. Wird geschmolzen, so krystallisirt sie beim Erkalten zu einer blauen Masse, von grauem metallischen Ansehen. Der Sauerstoff wird sie noch unter der Rothglut zersetzt und Eisenoryd verwandelt. Bei dunkler Rothglut wird das Eisenchlorür durch Wasserdämpfe gleichfalls zersetzt und man erhält Salzsäure, Wasserstoff und schwarzes Eisenoryd. In feuchter Luft reagirt auf doppelte Weise, indem sich Chlorwasser und Eisenoryd bildet.

Das Eisenchlorür ist im Wasser sehr auflöslich und färbt es blaß grün; aus der concentrirten Auflösung schießen smaragdgrüne Tafeln an, welche Krystallwasser enthalten.

Das Eisenchlorür ist es auflöslich. Das Eisenchlorür wird

es wird weiß glühend und es erzeugt Eisenchlorid in Menge, welches sich verflüchtigt. Der gelblich braune Dampf richtet sich in den kältern Theilen der Röhre und krystallisiert in dunkelbraunen metallisch-glänzenden Schuppen. Im Wasser löst sich das Chlorid sehr leicht auf unter beträchtlicher Wärmenentwicklung; an der Luft zerfließt es schnell. Dampft man die Auflösung wieder ab, so erhält man nur sehr wenig Chlorid wieder, dagegen erzeugt sich Salzsäure und Eisenoxyd, welche sich von einander scheiden, noch ehe die Masse erstarrt. Man ersieht hieraus, daß das Eisenchlorid in hoher Temperatur das Wasser gerade so wie das Chlorür zerlegt. Der Sauerstoff dagegen zerlegt das Chlorid und verwandelt es in Oxyd, während das Chlor frei wird.

Man bereitet das häufig als Reagens gebrauchte Eisenchlorid durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure, oder durch Behandeln des Metalls mit Königswasser. Die Chloridaufnahmen reagiren stets sauer. Werden sie durch eine zur völligen Zersetzung unzureichende Menge Basis gefällt, so erhält man eine noch nicht näher untersuchte Verbindung von Eisenoxyd und Chlorid. Es bildet sich auch ein Doppelchlorid von Eisen und Alkalimetall, welches aufgelöst bleibt und die Flüssigkeit stark braun färbt. Das Eisenchlorid verbindet sich mit den basischen Chloriden und bildet mit Kalium ein flüchtiges Salz; es ist zusammengesetzt aus 1 At. Eisen = 339 und 3 At. Chlor = 663 oder 100 Thl. enthalten 33,65 E. und 66,35 Ch.

Bei der Analyse eisenhaltiger Mineralien erhält man diese Verbindung sehr häufig; dieses Chlorid bildet sehr oft einen Bestandtheil der in der Medizin angewendeten Arzneimittel und wird in der Färberei gebraucht. Es verhält sich gegen basische Chloride wie eine Säure und wird wahrscheinlich mit Eisenchlorür Verbindungen eingehen.

Bromeisen. (Bromures de fer.)

1665. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Brom auf das Eisen, läßt man aber Bromdämpfe über roth-
glühendes Eisen streichen, so bildet sich Eisenbromür in gold-

gelben Glimmerblättchen. Unter Mitwirkung des Wassers bei gelinder Wärme greift das Brom das Eisen sehr leicht an und es bildet sich eine Auflösung von Eisenbromür. Dieses verliert beim Erhitzen sein Wasser, schmilzt unvollkommen, zerfällt zum Theil und sublimirt. Es besteht aus 1 At. Eisen = 339 und 2 At. Brom = 978.

Noch gelang es bisher nicht, reines Eisenbromid darzustellen; man würde es wahrscheinlich erhalten können wenn man Eisenoxydhydrat in Bromwasserstoffsäure auflöst. Das Eisenbromür muß ähnlich wie das Chlorür eine basisch und das Bromid eine saure Verbindung seyn.

Jodeisen. (Iodures de fer.)

1666. Man bereitet das Eiseniodid sehr leicht, wenn man Eisenfeilspäne, Jod und Wasser auf einander wirken läßt; die erhaltene Auflösung ist hellgrün. Um eine vollständige Reaction zu bewirken, muß man das Gemenge erwärmen. Nimmt man Eisenüberschuß, so wird die Bildung des Jodides verhindert. Man filtrirt die Flüssigkeit, davon bis zum Erscheinen des Salzhäutchens ab und überläßt der Krystallisation. Die wasserhaltigen Krystalle sind blättrig und grün; gelinde erhitzt verlieren sie ihr Krystallwasser und es bleibt ein reines dunkelbraunes Eiseniodür zurück. Dieses besteht aus 1 At. Eisen = 339 und 2 At. Jod = 154.

Das dem Eisenchlorid sehr ähnliche Eiseniodid ist

Fluoreisen. (Fluorure de fer.)

1667. Berzelius bereitete das Eisenfluorür durch Behandlung des metallischen Eisens mit Fluorwasserstoffsäure in der Wärme. Es entbindet sich dabei Wasserstoff, während die Verbindung in kleinen, weißen vierseitigen Tafeln niederfällt. An der Luft, vorzüglich bei Erwärmung zerfällt sich dieses Fluorür und es bleibt Eisenoryd als Rückstand.

Das Eisenfluorid erhält man als wasserhelle Flüssigkeit aus der Wechselwirkung von Eisenorydhydrat und Fluorwasserstoffsäure. Abgedampft liefert dieselbe fleischrothe Krystalle. Überschüssiges Ammoniak zerlegt das Eisenfluorid nicht gänzlich, sondern fällt eine dunkelgelbe Verbindung von Fluorid mit Dryd.

Schwefeleisen. (Sulfures de fer.)

1668. Eisen und Schwefel verbinden sich in allen Verhältnissen mit einander, wenigstens kann das Eisen in so verschiedenen Proportionen sich mit Schwefeleisen mischen, daß man vom Doppelschwefeleisen bis zum Eisen, welches nur so wenig Schwefel enthält, daß man es kaum auf analytischem Wege abscheiden kann, die mannigfaltigsten, dem Auge ganz gleichartig erscheinenden Verbindungen darstellen kann. In mäßiger Glühhitze kann sich sogar das Doppelschwefeleisen in Schwefel auflösen, und wenn gleich die Wärme zur Scheidung beider hinreicht, so wird doch der Schwefel in der Masse mit solcher Gewalt zurück gehalten, daß eine weit höhere Temperatur zur Trennung erforderlich ist als die Siedhitze des Schwefels.

Zwischen diesen unbestimmten Gemengen lassen sich durchaus keine festen Grenzen angeben. Man nimmt zwar wirklich viele Verbindungen zwischen Eisen und Schwefel an, allein einige davon scheinen noch zweifelhaft zu seyn. Gewöhnlich zählt man fünf einfache Verbindungen, außer denen, welche diese Sulfuride mit einander selbst wieder eingehen können.

1669. Achtel-Schwefeleisen. (Sulfure de fer octobasique.) Arfwedson stellte es dar, indem er

Wasserstoff in der Glühhitze über wasserhaltiges basisches schwefelsaures Eisenoryd streichen ließ. Es entbindet sich Wasser und schweflichte Säure, indem ein graues, durch Reiben Metallglanz annehmendes Pulver zurückbleibt. Dieses Schwefeleisen löst sich in verdünnten Säuren auf und giebt ein Gasgemenge aus 7 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefelwasserstoff, woraus hervorgeht, daß es aus 8 At. Eisen und 1 At. Schwefel zusammengesetzt ist.

1670. Halb-Schwefeleisen. (*Sulfure de fer bibasique.*) Man erhält es nach Arfwedson durch Reduktion des schwefelsauren Eisenoryduls durch Wasserstoff. Man muß das Salz vor der Einwirkung des Wasserstoffs entwässern. Das Produkt ist ein dem vorigen ähnliches Pulver, welches bei Auflösung in verdünnten Säuren 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefelwasserstoff giebt, woraus folgt, daß es 2 At. Eisen = 678 und 1 At. Schwefel = 201 enthält.

Die beiden vorerwähnten Eisensulfuride können in der Hitze den Schwefelwasserstoff zersetzen und verwandeln sie in eine dem Magnetkies ähnliche Verbindung.

1671. Einfach-Schwefeleisen. (*Sulfure de fer.*) Die Chemiker wenden dieses gewöhnlich zur Bereitung des Schwefelwasserstoffs an; es besteht aus 1 At. Eisen = 359 und 1 At. Schwefel = 201. Es ist schwerflüchtig

metallen. Berthier untersuchte diese Doppelsulfuride und empfiehlt das Schwefeleisen-Schwefelcalcium zur Bereinigung von Schwefelwasserstoff.

Am reinsten erhält man das Einfach-Schwefeleisen durch Reduktion des wasserfreien schwefelsauren Eisenoxids mittelst Kohle; auch findet dieselbe Statt, wenn man Eisen in höherer Temperatur mit Schwefel zusammenbringt, ein da das Schwefeleisen Schwefel auflösen kann, so läßt sich auf diesem Wege nur sehr schwierig rein darstellen. Man bringt Eisenblech und Schwefel in einen Schmelztiegel und erhitzt; beide verbinden sich nun und durch heftiges Rühren gegen das Ende wird der überschüssige Schwefel abkalkirt. Nach dem Erkalten springt durch Biegen des Blechs das Schwefeleisen ab, während im Innern das Eisen noch unharig bleibt. Hätte man anfangs zu stark erhitzt, so würde das Eisen im Schwefeleisen aufgelöst und es verunreinigt haben.

Man bereitet sich dieses Schwefeleisen für den gewöhnlichen Gebrauch auch, indem man ein Gemenge von gleichen Theilen Eisenseilspänen und Schwefel portionenweise in einen rothglühenden Tiegel nach und nach einträgt. Man läßt nach geschehener Verbindung noch ziemlich stark, erhält aber gewöhnlich kein reines Einfach-Schwefeleisen, sondern ein Gemenge desselben mit Aunderthalb-Schwefeleisen.

Erhitzt man Doppel-Schwefeleisen mit metallischem Eisen zu gleichen Atomen mit einander, so erhält man auch eine einfache Verbindung; man nimmt dann ein Gemenge von Schwefelkies mit Eisenseilspänen, welches ein sehr wohlfeiles Produkt liefert, das sich zur Schwefelwasserstoffbereinigung sehr gut eignet.

Wird hellrothglühendes Eisen mit einer Schwefelstange zusammengebracht, so schmilzt es sogleich. Man benützt diese Eigenschaft, um ziemlich dicke Eisenstücke schnell zu durchbohren; dabei wird aber das Metall immer rothbrüchig. Die Verbindung des Schwefels mit Eisen geschieht stets mit starker Wärmeerzeugung; es läßt sich dies am besten zeigen, wenn man Eisendraht in glühende Schwefeldämpfe hält, welche man aus dem Zündloche eines bis zur Rothglut er-

higten Flintenlaufes hervorströmen läßt. Der Eisendruck brennt im Schwefel fast eben so lebhaft als im Sauerstoffgase, und es bildet sich Schwefeleisen.

1672. Fällt man ein Eisenorydulsalz mit einem einigen Schwefelalkalimetall, so erhält man das Schwefeleisen als Hydrat in Form eines schwarzen Niederschlages, der ausgesüßt werden kann, so lange das Waschwasser noch Eisen aufgelöst enthält; läuft aber dasselbe rein durch, so löst Spuren davon auf und färbt sich grün.

Das Schwefeleisenhydrat zerfällt an der Luft, dem das Eisen in Dryd übergeht und der Schwefel flüchtig wird. Setzt man große Massen der Luft aus, so steigert sich die Erhitzung oft sogar bis zur Rothglut. Auf ähnliche Weise suchte Lemeroy die Vulkane nachzuahmen. Er nahm Eisenfeilspäne und 40 Schwefel, machte das Gemenge mit etwas Wasser zu einem Teige an und erwärmte es gelinde in einem Glas-Ballon. Im Sommer hat man die Erwärmung gar nicht nöthig, denn das Gemenge reagirt schon nach Verlauf von einigen Stunden. Das Eisen, der Schwefel und das Wasser verbinden sich unter beträchtlicher Wärmeentbindung; der Wasserüberschuß verdampft und es entwickelt sich gleichzeitig etwas Wasserstoff und Schwefelwasserstoffgas.

Wird dieses Schwefeleisenhydrat gegen den Zutritt der Luft

Wasserdampfentwicklung, welche stets die Bildung des Schwefeleisens begleitet, eine Art von Eruption. Das Schwefeleisen wird emporgeschleudert und entzündet sich an der Luft. Dieses Experiment zeigt zwar die mechanischen Wirkungen der Vulkane und ist mit Wärmeentbindung begleitet, allein die chemischen Erscheinungen derselben bietet es durchaus nicht dar.

Die so leichte Entzündung des Schwefeleisens erklärt verschiedene sehr interessante Erscheinungen. So z. B. widerstehen gewisse Schwefeltiefe der Einwirkung der Luft sehr gut, während andere im Gegentheil sehr schnell effloresciren, aufschwellen, zerfallen und sich in schwefelsaures Eisenoxydul verwandeln. Das Strahlkies oder Wasserkies verhält sich auf diese Weise selbst in ziemlich trockner Luft. Man erklärt dieß aus der Annahme, daß zwischen dem Doppelschwefeleisen Einfachschwefeleisen eingesprengt sey. Aus der Anwesenheit dieses Kiesel erklärt man auch die Steinkohlenbrände. Es giebt mehrere Kohlenflöze, welche so stark brennen, daß ihre Ausbeutung unmöglich wird. Zuweilen gerathen auch Steinkohlenhaufen an der Luft in Brand. Alle diese Erscheinungen lassen sich sehr ungezwungen aus der Reaction der Luft auf das zwischen den Kohlen befindliche Schwefeleisen erklären.

Unterthalb: Schwefeleisen. (Sesquisulfure de fer.)

1673. Diese Verbindung wird nach Berzelius bereitet, wenn man Schwefelwasserstoff über erhitztes Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat streichen läßt, dessen Temperatur höchstens 100° ist. Das Produkt behält die Form des Drydes bei, ist gelblich grün und wird durch Reiben glänzend. In der Hitze verwandelt es sich in magnetisches Sulfurid, indem Schwefel frei wird. Die Säuren wirken so auf dasselbe ein, daß sich Drydulsalze unter Schwefelwasserstoffentbindung bilden, während zugleich Doppel-Schwefeleisen niederfällt, welches von den Säuren nicht angegriffen wird. Es besteht übrigens aus 2 At Eisen = 673 und 3 At. Schwefel = 602.

Wenn gleich dieses Schwefeleisen dem Drybe entspricht, so läßt es sich doch nicht auf nassem Wege aus den Drydsalzen darstellen, denn wenn man diese auch durch Einfach-Schwefelkalium fällt und dadurch wahrscheinlich ein Anderthalb-Schwefeleisen erhält, so läßt sich dieses doch nicht auswaschen und trocknen, ohne wieder durch die Luft zersezt zu werden.

Gießt man dagegen die Salzauflösung tropfenweise in das Schwefelkalium, so sezt sich Schwefel ab und das Eisendrydsalz wird in Drydsulfalz reduzirt. Bei fernerm Zutropfeln erhält man dann nichts weiter als Einfach-Schwefeleisen mit Schwefel gemengt.

Doppelt-Schwefeleisen. (Bisulfure de fer.)

1674. Lange konnten die Chemiker diese Verbindung nicht darstellen, jezt aber kennt man mehrere Bereitungsverfahren. Wir erwähnten bereits, daß es sich bei Bildung des vorigen Schwefeleisens erzeugt, Berzelius giebt aber noch ein anderes Verfahren an: er läßt Schwefelwasserstoff über natürliches Dryd oder Drydhydrat streichen bei einer zwischen 100° und der Rothglut stehenden Hitze. Anfangs ist die Wirkung sehr lebhaft, es bildet sich Wasser, schweflichte Säure und reines Wasserstoffgas; gegen das Ende der Operation entbindet sich nur wasserstoffhaltiges Schwefelwasserstoffgas. Es erzeugt sich also anfangs ein weniger

in eine dem Magnettiefe ähnliche Verbindung. Steigert man die Temperatur dergestalt, daß der Rückstand in den Fluß kommt, so geht die Hälfte Schwefel fort und es bildet sich dann Einfach-Schwefeleisen.

An offener Luft roth geglüht, verwandelt es sich in schweflichte Säure und Eisenoryd. Die Säuren äußern keine besondere Wirkung darauf, allein vom Königswasser wird es angegriffen und in Eisenchlorid und Schwefelsäure verwandelt, indem zugleich ein Theil des Schwefels frei wird.

1675. Das Doppelt-Sulfurid findet sich in der Natur sehr häufig und wird von den Mineralogen als Schwefeltief, Eisentief, Schwefeleisen u. aufgeführt. Gewöhnlich krystallisirt es in Würfeln oder Pentagonalbocedern. Becquerel stellte ihn auf galvanischem Wege dar. Früher gebrauchte man ihn als Flintenstein, ehe noch die Feuersteine zu diesem Zwecke angewendet wurden. Sein spec. Gew. ist 4,8.

In allen Gebirgsformationen vorkommend, bildet er zuweilen sehr mächtige Lager und ist überhaupt ein weit verbreitetes Mineral. In ältern Gebirgsmassen findet man ihn gewöhnlich krystallisirt, während er im jüngern Gebirge, wie z. B. im Mergelschiefer, Mergel, Thon, in der Kreide u. nur in Nieren und sphäroidischen Knollen vorkommt, die im Innern strahlig sind. Der Letztere als Strahl- und Wassertief bekannt, verwittert an der Luft sehr leicht, während der Schwefeltief aus älteren Formationen der Luft besser widersteht. Dieses verschiedene Verhalten scheint mehr den rhytischen Eigenschaften als seiner Mischung zugeschrieben werden zu müssen; vielleicht enthält aber auch der Wassertief Spuren von Magnettief oder Einfach-Schwefeleisen, wodurch eine galvanische Thätigkeit hervorgerufen wird, die das Verwittern an der Luft bedingt.

Nicht selten enthalten die Schwefeltiefe Silber, Kupfer, phosphorsauren und kohlensauren Kalk. Behufs der Analyse werden solche mit Essigsäure behandelt, um die Kalksalze aufzulösen. Der Rückstand wird dann in verdünntem Königswasser aufgelöst, wobei sich der Schwefel zum Theil ab-

setzt. Durch Filtriren wird dieser von der Flüssigkeit abgetrennt, das Filter ausgefüßt, getrocknet und im Porzellantiegel verbrannt, wobei die erdigen Theile zurückbleiben. Aus der Flüssigkeit wird das Eisenoryd durch kohlensaures Kali, und die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt.

Das natürliche schwefelsaure Eisen verdankt seine Entstehung der Verwitterung der Schwefelkiese. Ist der erzeugte Eisenvitriol längere Zeit der Luft ausgesetzt, so verwandelt er sich in ein basisches unauflösliches und ein stark saures auflösliches Drydsalz. Letzteres giebt dann wieder zur Bildung anderer schwefelsaurer Salze Veranlassung, indem dessen Säure sich zuweilen mit Magnesia, Thonerde oder Kalk verbindet, womit die Kiese sehr oft gemengt sind. Man macht hiervon im Großen bei der Bittersalz- und Alaunbereitung Anwendung.

1676. Magnetkies. Es ist dies ein Gemenge von Einfach- und Doppelt-Schwefeleisen; oder enthält vielleicht auch Aunderthalb-Schwefeleisen. Bisher fand man den Magnetkies nur im Urgebirge. Er unterscheidet sich vom Schwefelkies durch seine etwas ins Röthliche sich ziehende Farbe, ist aber magnetisch, welche Eigenschaft dem Schwefelkies gänzlich mangelt. Spez. Gew. \approx 4,52.

Der Magnetkies wird leichter von den Säuren angegriffen als der Schwefelkies, und verändert sich auch leichter als dieser an der Luft. Er besteht aus 6 Th. Einfach-

Einfach-Seleneisen genau untersucht, welches man durch Erhitzen eines Gemenges von Eisenfeilspänen und Selen erhält. Auch wenn man Selendämpfe über rothglühende Eisenfeilspäne streichen läßt, wird diese Verbindung erzeugt. Das Seleneisen ist eine kohärente Masse mit körnigem Bruche, gelblich grau, metallisch glänzend, ziemlich hart und spröde.

Vor dem Köthrohr behandelt, verbrennt ein Theil des Selenes mit Rettiggeruch. Dieses Seleneisen ist in Salzsäure auflöslich, wobei sich Selenwasserstoff entbindet; es ist dieß das beste Verfahren zur Bereitung dieses Gases.

Das einfache Selenid kann pulverisirt und mit Selen erhitzt in ein höheres Seleneisen verwandelt werden, welches in Salzsäure unauflöslich ist, in der Weißglühhitze aber sich zersetzt. Das Einfach-Seleneisen besteht aus 1 At. Eisen und 1 At. Selen.

Phosphoreisen. (Phosphure de fer.)

1678. Es ist grau, streifig oder körnig im Bruche und in der Rothglut schmelzbar. Es läßt sich leicht in geschobenen Säulen darstellen. Bei Ausschluß der Luft verändert es sich durch Glühen nicht. In der Luft geglüht verwandelt es sich dagegen in basisch phosphorsaures Eisenoryd. In der Siedhitze wird es von der Salpetersäure und dem Königswasser angegriffen und in Eisenoryd und Phosphorsäure verwandelt.

Man bereitet das Phosphoreisen, indem man entweder Phosphordämpfe über glühendes Eisen streichen läßt, oder durch Reduktion des phosphorsauren Salzes mittelst Kohle. Man kann auch in einem Schmelztiegel ein Gemenge von Kohle oder saurem phosphorsaurem Kalk und Eisenfeilspäne behandeln; auch bloßes Glühen der letztern Stoffe ohne Kohle liefert Phosphoreisen.

Das erhaltene Phosphoreisen scheint immer das nämliche zu seyn, denn seine Zusammensetzung scheint mehr von der angewendeten Temperatur als von dem quantitativen Verhältniß und der Bereitungsmethode abzuhängen. Es

enthält ungefähr 20 Proz. Phosphor oder 2 At. Eisen und 1 At. Phosphor.

Versucht man das Eisen mit mehr Phosphor zu verbinden, so verflüchtigt sich Letzterer in der Rothglut wieder und es bleiben nur 20 Proz. davon in der Verbindung zurück. Umgekehrt aber kennt man keine Grenzen, denn der Phosphor läßt sich von 20 Proz. abwärts in jedem beliebigen Verhältniß mit dem Eisen verbinden. Diese verschiedenen Verbindungen können als Gemenge von Phosphoreisen und Eisen angesehen werden. Das Eisen wird immer durch Phosphor leichter schmelzbar und kaltbrüchig. Das meiste Gußeisen enthält auch etwas Phosphor, welches entweder aus den in den Eisensteinen oder in der Asche der Kohlen so häufig enthaltenen phosphorsauren Salzen herrührt. Zum Glück aber ist die schädliche Wirkung des Phosphors auf die Qualität des Eisens doch erst dann vorzüglich bemerkbar, wenn er in größerer Menge in demselben vorhanden ist.

Karsten fand in dieser Hinsicht folgende Resultate:

10000	Eisen und 30	Phosphor	geben ein Eisen, dessen Zähigkeit nicht merklich vermindert wird.
desgl.	„	50	— noch gutes Eisen, welches dem Schlage widersteht.
desgl.	„	66	— biegt sich noch im rechten Winkel, bricht aber zuweilen beim Darauffschlagen.
desgl.	„	75	— bricht häufig beim Darauffschlagen oder

Wiegert

Filter, während die durchgelaufene Flüssigkeit noch kohlen-
saures, phosphorsaures und kiesel- saures Kali enthält. Sie
wird hierauf mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne abge-
dampft und im Wasser wieder aufgelöst, um die Kiesel-
erde abzuscheiden, die man auf ein Filter bringt. Die neuer-
dings erhaltene Flüssigkeit wird nun mit überschüssigem Am-
moniak versetzt, um zu finden, ob sie Thonerde enthält,
welche im bejahenden Falle als phosphorsaure Thonerde ge-
fällt wird. Ist diese auf solche Weise abgesondert, so wird
sie durch Essigsäure etwas sauer gemacht und mit essigsaurem
Blei gefüllt. Das niederfallende weiße phosphorsaure Blei
wird nun auf einem Filter gesammelt und dann dunkelroth
geglüht, um das Gewicht bestimmen zu können. Dieses
Salz enthält 19,4 Procente Phosphorsäure und 5,8 Procente
Phosphor.

Arsenik Eisen. (Arséniure de fer.)

1679. Das Eisen kann sich mit Arsenik in verschiede-
nen Verhältnissen verbinden; die daraus hervorgehenden
Produkte sind leichter brüchig, schmelzbarer und härter als
das reine Eisen. Diese Arsenikverbindungen haben Metall-
glanz und sind so lange magnetisch als das Arsenik nicht die
Hälfte der Mischung beträgt. Verdünnte Säuren greifen
das Arsenik Eisen an und es bildet sich gewöhnlich dabei Ar-
senikwasserstoffgas.

Je nachdem das Eisen mehr oder weniger Arsenik ent-
hält, wird es kalt oder warmbrüchig. Ob schon das Arsenik
nicht selten in den Eisenminern vorkommt, so ist doch die
Zersetzung der Arsenikverbindungen ziemlich leicht zu bewir-
ken, so daß das produzierte Eisen selten damit verunreinigt
wird. Zwei bis drei Prozent Arsenikgehalt machen das
Eisen dergestalt rothbrüchig, daß es nicht zu gebrauchen ist;
dagegen machen sehr geringe Antheile von Arsenik dieses
Metall spröder, allein es läßt sich dieß nur durch sehr feine
Versuche ausmitteln.

In der Natur kommt das Arsenik Eisen mit dem Mag-
netisches gemengt vor, und scheint in verschiedenen Varietäten
zu existiren. Man fand ein Arsenik Eisen, welches aus 1 At.

Eisen = 339 und 1 At. Arsenik = 470 zusammengesetzt war, allein die am häufigsten vorkommenden Verbindungen dieser Art sind anders gemischt. In dem Arsenikeisen von Reichenstein (Schlesien) fand,

	Klaproth.	Karsten.
Eisen . . .	38 . . .	32,35
Arsenik . . .	62 . . .	65,88
Schwefel . . .	00 . . .	1,77
	100	100,00

Das Aderthalb-Arsenikeisen würde demnach bestehen aus 2 At. Eisen = 678 und 3 At. Arsenik = 1410 oder in 100 aus 32,5 E. und 67,5 A., was ganz mit Karstens Analyse übereinstimmt.

Man kennt auch ein Doppelt-Arsenikeisen, allein nur in Verbindung mit Schwefel im Arsenikkies. Es enthält 1 At. Eisen = 339 und 2 At. Arsenik = 940.

1680. Arsenikkies. Er ist eine Verbindung von Arsenikeisen mit Schwefeleisen und besteht aus

		Chevreul. Stromeyer.		
2 At. Eisen	= 678 oder	33,5	34,9	36,04
2 At. Arsenik	= 940 —	46,5	43,4	42,88
2 At. Schwefel	= 402 —	20,0	21,7	21,08
	2020	100,0	100,0	100,00

Der Arsenikkies ist stahlgrau, metallisch glänzend und krystallisiert in geraden rhomboidalen Prismen. Spez. Gew. = 6,52. Er findet sich im Urgebirge und besteht aus glei-

in im Tiegel geglüht, und giebt so freies Eisenoryd und arseniksaures Kali. Die Auflösung des Letztern wird mit Essigsäure gesättigt und dann mit essigsaurem Blei niedergeslagen; das erhaltene arseniksaure Blei wird getrocknet und wogen. Enthält der Arsenikkies Kobalt und Nickel, so ist die Analyse schwieriger, man verfährt dann wie beim Kupfererz.

Stickstoffeisen. (Azoture de fer.)

1681. Obschon das Eisen keine sehr beständige Verbindung mit dem Stickstoff eingeht, so kann es sich doch mit demselben vereinigen. Läßt man Ammoniakgas über glühende Eisenbrühte streichen, so wird der Wasserstoff und ein Theil Stickstoff frei, zugleich verbindet sich aber auch eine nicht immer sich gleichbleibende Menge des Letztern mit dem Eisen. Da das Stickstoffeisen sich in der Hitze zersetzt, so ist es leicht erklärlich, wie die Stickstoffmenge, welche mit dem Eisen verbunden bleibt, mit der angewendeten Temperatur wechseln muß. Desprez fand, daß das Eisen 6—7 Proz. von jenem Gase zurückhält und nur bei wiederholter Behandlung mit Ammoniak nahm es 10—11 Proz. Stickstoff auf. Es folgt hieraus, daß diese Verbindung Einatomb-Stickstoffeisen seyn muß, oder aus 2 At. Eisen = 67,8 und 1 At. Stickstoff = 88,5 besteht. Diese Verbindung ist eisig, spröde, magnetisch und wird weniger als das Eisen von der Luft und dem Wasser angegriffen. Spez. Gew. = 5. Stark geglüht verliert sie ihren Stickstoff wieder, allein das rückständige Eisen verändert sein Aussehen dadurch nicht mehr. Die Säuren wirken auf diese Stickstoffverbindung ein wie auf gewöhnliches Eisen, allein neben Wasserstoff entbindet sich auch Stickstoff. Außerdem bildet sich auch eine nicht unbedeutende Menge Ammoniak, welche mit der angewandten Säure sich verbindet.

Boreisen. (Borure de fer.)

1682. Nach Passaigue erhält man diese Verbindung, wenn man borsaures Eisen mittelst Wasserstoffgas reducirt. Aus Arfvedsons Versuchen dagegen geht hervor, daß die Borsäure unter diesen Umständen nicht reducirt wird.

Kieseisen. (Siliciure de fer.)

1683. Man kennt zwar kein reines Kieseisen, aber das Kiesel verbindet sich sehr leicht mit Eisen, wie der Berzelius und Stromeyer zeigten. Nach dem letzten Chemiker, der diese Verbindungen mit großer Sorgfalt untersuchte, dürfte es schwer oder vielleicht gar unmöglich sein das Kieseisen rein von Kohlenstoff zu erhalten. Eben ist es ungemein schwierig diese drei Körper in bestimmten Verhältnissen mit einander zu verbinden.

Um das Kiesel-Kohleneisen darzustellen, mengt man Kiesel-erde, Kienruß und Eisenfeilspäne mit Peinöl zu ein Teige. Dieser wird in einen hessischen Ziegel gedrückt und nun in einer guten Schmiedeeise wenigstens 1 Stunde lang auf's stärkste geglüht. Man findet nachher das Kiesel-Kohleneisen als kleine Körner in dem Kohlenstaub oder der Kiesel-erde zerstreut liegen. Bei Anwendung von 100 Eisen 70 Kiesel-erde und 3—6 Kohle erhält man eine dehnbare Verbindung; mit 10—12 Kohle oder noch mehr erhält man dagegen ein sprödes Produkt. Das spez. Gew. der Körner variiert zwischen 6,77 und 7,32. Die kieselreicheren sind mehr dicht. Stromeyer fand in diesen Körnern verschiedene Hauptabänderungen. Die erste streckt sich etwas unter dem Hammer, bei wiederholten Schlägen aber zerbröckelt sich: sie löst sich übrigens nur schwer auf. Auf

kann gleich dem Stahl gehärtet werden und läuft beim Hämern eben so wie dieser farbig an.

Die sämmtlichen Varietäten sind härter als Schmiedeeisen, geben der Feile nach und erhalten dadurch einen glänzenden Strich, besonders die letzte Sorte; übrigens sind sie spröde und leiten die Elektrizität sehr gut.

Die Schwefelsäure und Salzsäure löst das Kieseisen mit Hilfe der Wärme auf, und es entbindet sich ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff, begleitet von sinkenden Bl. Als Rückstand erhält man viel Kieselerde in Gallertform. Salpetersäure und Königswasser greift es weit heftiger an, allein um die letzten Antheile von Eisen aufzulösen, muß man erhitzen, indem die gebildeten Eisenoxyde die Metallkügelchen einhüllen. Nach Stroscher enthalten die vier Verbindungen

	Blättrige Varietät.	Körnige Varietät.	Dichte Varietät.	Dehnbare Varietät.	
				wenig dehnbar.	sehr dehnbar.
Kohlenstoff .	5,38 . . .	4,6 . . .	3,1 . . .	1,8 . . .	1,6 . . .
Eisenerde .	9,27 . . .	8,0 . . .	5,7 . . .	3,0 . . .	2,2 . . .
Eisen .	85,45 . . .	87,4 . . .	91,2 . . .	95,2 . . .	96,2 . . .
	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0

Diese Verbindungen gleichen den folgenden so sehr, daß wir sie recht wohl hätten zusammen betrachten können.

Kohlenstoffeisen. (Carbures de fer.)

1681. Das Eisen und der Kohlenstoff vereinigen sich in verschiedenen Mengenverhältnissen und geben Produkte, welche technisch äußerst wichtig sind, nämlich die verschiedenen Arten von Roheisen oder Gußeisen und Stahl. Diese, sowie das gewöhnliche Eisen enthalten Kohlenstoff in nicht fest bestimmten Proportionen. Es läßt sich jedoch nur schwer etwas in dieser Hinsicht ausmitteln, theils wegen der geringen darin befindlichen Kohlenstoffmenge, theils wegen der verschiedenen Verbindungsweise desselben. Betrachten wir zuerst das Gußeisen. Man unterscheidet gewöhnlich vier Arten desselben: das weiße, das gefleckte, das graue und das schwarze.

Das gefleckte ist nur ein Gemenge von weißem und schwarzem Gußeisen. Das schwarze dagegen scheint nur ein deutlicher charakterisirtes graues zu seyn. Das graue oder schwarze Gußeisen ist weich, körnig und etwas hämmerbar; das weiße oder gefleckte dagegen hart, krystallinisch und sehr spröde. Jede Art bietet Vortheile und Nachtheile bei dem verschiedenen technischen Gebrauche dar. ⁴ Sämmtliche Arten enthalten viel Kohlenstoff und Kiesel; als zufällige Bestandtheile aber finden sich darin auch: Mangan, Phosphor und Schwefel in wechselnder Menge. Wir lassen hier die Analysen mehrerer Arten von Gußeisen nach Gay-Lussac folgen.

Graues Gußeisen durch Holzkohle erblasen.

	Von Champagne.	Von Rivernais	Von Serra, erblasen mit einem Gemenge von Holz- und Holzkohle.
Kohlenstoff . .	2,100	2,254	2,319
Kiesel	1,060	1,030	1,929
Phosphor . . .	0,869	1,043	0,482
Mangan	Spur	Spur	Spur
Eisen	95,971	95,673	95,573
	100,000	100,000	100,000

Graues Gußeisen durch Koke erblasen.

Von Wales.	Von Wales.	Von Wales.	Von der Franche-Comté.	Von Grenoble.
---------------	---------------	---------------	---------------------------	------------------



1685. Aus diesen Analysen ist ersichtlich, daß jedes Gußeisen als wesentliche Bestandtheile Kohlenstoff und Kiesel enthält, und daß alle Arten desselben als Gemenge von Kohlen- und Kiesel-Eisen in unbestimmten Proportionen zu betrachten sind. In den meisten Fällen scheint es ein Viertel-Kohleneisen, bestehend aus 3 Proz. Kohlenstoff und 97 Proz. Eisen, zu seyn. Dieses ist dann in wandelbaren Verhältnissen mit Viertel-Kieseisen verbunden, welches 94 Proz. Eisen und 6 Proz. Kiesel enthält. Dasselbe Viertel-Kohleneisen ist im weißen Gußeisen mit Achtel- oder selbst Sechzehntel-Kieseisen verbunden. Ersteres enthält 3,2 Proz. Kiesel oder ungefähr $\frac{1}{30}$ und das zweite nur 1,67 oder ungefähr $\frac{1}{60}$. In vielen Fällen, wo entweder der Kohlenstoff oder das Kiesel bereits bekannt ist, kann der andere dieser Bestandtheile ziemlich genau nach dieser allgemeinen Formel bestimmt werden. Es zeigt sich ferner aus den angeführten Analysen, daß das graue Gußeisen wenig Mangan enthält, dagegen scheint dieses Metall gewöhnlich im weißen Gußeisen erzukommen, ohne jedoch ein wesentlicher Bestandtheil desselben zu seyn.

1686. Die Resultate zeigen, welches Interesse die Analysen des Gußeisens für den Eisenhüttenmann haben müssen; allein die Mängel und Nachtheile, welche die Anwesenheit des Phosphors oder Schwefels am Gußeisen erzeugen, machen diese Analysen noch viel nothwendiger, vorzüglich wenn es sich darum handelt das Schmelzverfahren oder den Aufschlag hiernach einzurichten.

Um das Gußeisen möglichst genau zu analysiren, muß man wegen der so geringen Menge der Bestandtheile desselben zur Bestimmung eines jeden dieser Stoffe eine besondere Operation vornehmen. Man löst das Gußeisen zuerst in Königswasser auf und dampft es zur Trockne ab; der Rückstand wird nun mit der drei bis vierfachen Gewichtsmenge kohlen-sauren Natrons gemengt und im Platintiegel rothgeschmolzen. Hierauf löst man die geschmolzene Masse in Salzsäure auf und dampft wiederum zur Trockne ab. Man befeuchtet diese nun mit etwas Salzsäure, verdünnt sie mit Wasser, filtrirt und erhält so die Kieselerde auf dem Filter,

woraus das im Eisen enthaltene Kiesel sehr leicht berechnet werden kann.

Die Auflösung wird mit kohlensaurem Natrum gesättigt, der Niederschlag wohl ausgesüßt, getrocknet und mit dreifachen Menge kohlensauern Kali's geglüht, hierauf wieder aufgelöst und filtrirt. Das Eisen- und Manganoxyd bleibt jetzt auf dem Filter; man scheidet sie auf eine später näher zu bezeichnende Weise. Die filtrirte Flüssigkeit nun mit Salpetersäure gesättigt und mit essigsaurem Blei versetzt, um phosphorsaures Blei zu erhalten, woraus dann leicht der Phosphorgehalt berechnen läßt.

Um den Kohlenstoff zu bestimmen, mischt Gay-Lussac das Gußeisen mit der 8—10fachen Menge rothen Quecksilberoxydes, und bringt das Gemenge in eine Porzellanröhre. An dem einen Ende derselben wird eine Retorte gebracht, welche chloresaures Kali enthält, in die andere Mündung der Röhre paßt man ein gebogenes Glasrohr, welches man unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke gehen läßt. Die Porzellanröhre wird hierauf roth geglüht und wenn alles Gas, was sich aus dem Gemenge erzeugen kann, übergegangen ist, erhitzt man die Retorte, um noch die letzten, möglicherweise vielleicht noch unverbrannten Eisentheile vollständig zu verbrennen, und so den Apparat mit Sauerstoffgas gleichsam zu reinigen. Die ganze Men-

lenstoff bildet ferner nicht selten eine der Humusäure ähnliche Substanz, welche sich in Alkalien auflöst, diese braun färbt und sehr brennbar ist; man könnte sie Braunkohle nennen.

Von den benannten Stoffen existiren nur der Graphit und das dem Graphit ähnliche Kohleneisen vorher im Gußeisen. Das Kohlenwasserstoffgas, so wie die festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe sind Produkte aus der Vereinigung des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff des Wassers. Die Braunkohle scheint dagegen Humusäure zu seyn, welche aus Kohlenstoff und Wasser besteht. Deren Bildung scheint das Zusammenwirken der Kesteren zu erfordern und erzeugt sich wahrscheinlich dann, wenn der frei werdende Kohlenstoff mit Säuren in Verührung kommt. Aus der Bildung dieser verschiedenen Verbindungen läßt sich schließen, daß der Kohlenstoff sich im feinst zertheilten Zustande abscheiden muß, was eine innige chemische Mischung zwischen ihm und dem Eisen voraussetzt. Da die sich bildenden Verbindungen nicht immer dieselben sind, so scheint daraus hervorzugehen, daß das Eisen nicht stets auf gleiche Weise mit dem Kohlenstoff verbunden ist. Führt man fort dieselben näher zu studiren, so wird man ohne Zweifel hieraus einst viel Licht über die bestimmten Verbindungen erhalten, welche das Gußeisen zusammensetzen.

1639. Die verschiedenen Kohlenstoffverbindungen, welche bei der Auflösung des Roheisens bilden, und die nach der Natur des Eisens oder nach der angewandten Säure variiren, verdienen näher betrachtet zu werden.

Wird das Eisen in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure aufgelöst, so bleibt das graphitähnliche Kohleneisen zurück. Dieses scheint immer aus 60 Eisen und 40 Kohlenstoff zu bestehen und entspricht sonach einer Verbindung von 1 Mt. Eisen und 6 Mt. Kohlenstoff; es ist magnetisch und verwandelt sich durch Glühen an der Luft in Kohlenensäure und Eisenoryd. Durch Schwefelsäure und Salzsäure kann das Eisen daraus entfernt werden und es bleibt dann ein braunes der Humusäure sehr ähnliches Pulver zurück.

Die concentrirte Salzsäure löst das Eisen ohne Rückstand auf, indem der ganze Kohlenstoffgehalt in Kohlenwasserstoff übergeht. Die concentrirte Schwefelsäure hinterläßt nur einige Spuren eines braunen der Humusäure ähnlichen Pulvers. Die verdünnte Salpetersäure oder das Königswasser lassen einen rothbraunen Rückstand, der durch diese Säuren selbst wieder, wenn sie concentrirt angewendet werden, sogleich gänzlich zerstört wird.

Der ungehärtete Stahl verhält sich wie das Eisen. Die concentrirte Salzsäure hinterläßt bei ihrer Einwirkung keinen Rückstand, indem der Kohlenstoff ganz in Kohlenwasserstoff übergeht. Die verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lassen einen graphitähnlichen, reichlichen Rückstand zurück. Die concentrirte Schwefelsäure sondert auch viel graphitähnliches Kohleneisen ab, verwandelt dieses aber schnell wieder in Humusäure. Die concentrirte Salpetersäure verhält sich auf dieselbe Weise, ist aber diese Säure verdünnt, so erhält man keine graphitähnlichen Schuppen, indem der gesammte Kohlenstoff in Azotminsäure verwandelt wird.

Der gehärtete Stahl giebt ein graphitähnliches Kohleneisen. Es löst sich ohne Rückstand in der concentrirten und kochenden Säure auf; die concentrirte Schwefelsäure hinterläßt einen geringen kohligen Rückstand. Die concentrirte Salpetersäure verwandelt den Kohlenstoff in Azotminsäure. Die verdünnte Säure dagegen sondert an

fangs schwarze Flocken ab, welche sich aber bald in Azulminsäure verwandeln. Die verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure geben stets einen Rückstand von Humusssäure.

Ähnlich wie der gehärtete Stahl verhält sich das weiche Roheisen, manche Erscheinungen zeigen sich aber noch scheidener. Die konzentrirte kochende Salzsäure löst es vollständig auf. Die Schwefelsäure läßt etwas schwarze Kohle zurück. Die Salpetersäure sondert schwarze Flecken aus, welche sich bald in Azulminsäure verwandeln. Die nicht oxydirenden Säuren lösen dieses Roheisen nur schwierig auf und geben Humusssäure.

Das graue Roheisen zeigt ein minder bestimmtes Verhalten. Die konzentrirte, kochende Salzsäure löst es schnell auf und läßt einen Rückstand von Graphit oder besser Blätterkohle. Die Schwefelsäure giebt dieselben Produkte, es bildet sich zugleich aber auch Humusssäure. Salpetersäure und das Königswasser geben gleichfalls Graphit und Azulminsäure. Die merkwürdigste Wirkung äußert die Schwefelsäure und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Die Wirkung dauert mehrere Monate und es tritt sehr verwickelte Resultate auf. Außer Kohlenwasserstoff einer öligen Substanz erhält man auch einen reichlichen ölige Rückstand. Hieraus zieht das Alkali Humusssäure färbt sich dunkelbraun, indem graphitartige Schuppen zur

Auf dieses Verhalten gründete Karsten seine Ansichten. Es wird zwar dadurch die Theorie dieser Verbindungen sehr aufgeklärt, allein die Rolle, welche das Kiesel bei diesen Reaktionen spielt, ist noch unbekannt.

Es bleibt demnach zu wünschen übrig, daß man fortfahre, Versuche in dieser Art mit Gußeisen, Stahl und Stabeisen anzustellen, um die Art der Verbindung des Kohlenstoffs zu erforschen. Man behandle also nur die verschiedenen Verbindungen durch Säuren. Ist die verdünnte Säure nicht oxydirend, so entbindet sich Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff verbunden mit einem flüchtigen flüchtigen Stoff, der sich zum Theil schon an den Gefäßwänden wieder absetzt. Man erkennt die Gegenwart dieses Gases an dem Geruche des Gases. Um dasselbe isolirt darzustellen, läßt man das Gas durch absoluten Alkohol streichen, welcher es zurückhält, und aus welchem es durch Wasserzusatz gefällt werden kann. Es scheidet sich das Öl ab, und sammelt sich auf der Oberfläche. Nachdem das Metall aufgelöst worden, bleibt ein kohligter Rückstand. Dieser ist bald schwarz, bald grau wie Graphit; bald ist er röthlich braun oder stellt sich zuweilen auch in mehreren Abänderungen zugleich dar. Äskali oder Natron scheiden die röthlich braune Kohle davon, die sich darin auflöst und gerade wie Humusäure verhält. Wird der Rückstand ausgewaschen und getrocknet, so zieht der Magnet alles graphitartige Kohleneisen daraus an, welches aus 60 Eisen und 40 Kohlenstoff besteht. Es bleibt nun reiner, höchstens mit etwas Kiesel-erde gemengter Graphit zurück, da das Äskali den größten Theil dieser Erde schon aufgenommen hat. Um aber den Gehalt derselben genau zu bestimmen, muß man eine besondere Operation zu dem Ende vornehmen.

Da das Chlorsilber auf das Roheisen reagirt, so benützte man es zur Analyse desselben; es entbindet sich Wasserstoff, der wahrscheinlich von der Gegenwart des Kiesels herrührt. Man kann beide bei gewöhnlicher Temperatur auf nassem Wege auf einander wirken lassen: man nimmt nämlich ein Stück geschmolzenes Chlorsilber, auf welches man das Stück Gußeisen legt und mit Wasser befeuchtet. Man läßt das Ge-

menge ruhig wirken und erhält zuletzt metallisches Silber und in Salzsäure aufgelöstes Eisen. Zur Auflösung von 1 Thl. Eisen werden 8—10 Thl. Chlorsilber erfordert. Man erhält auf, diese Weise den ganzen Kohlenstoffgehalt des Gußeisens, allein der Rückstand ist nicht reiner Kohlenstoff, sondern enthält häufig Graphit, graphitartiges Kohleneisen und rothe Kohle, sowie auch Kieselerde. Das Chlorsilber wirkt also wie die Säuren und der Rückstand muß auf dieselbe Weise analysirt werden.

1690. Graues Roheisen. Dieses variirt auf dem Bruche von Schwarz bis zu Hellgrau; es ist um so dunkler, je dichter und geschlossener das Korn desselben ist. Die Textur gleicht bald einem körnigen Gewebe, bald ist es eben auf dem Bruche. Nie findet man ausgezeichnete Krystalle darin, oder es sind dieselben dazwischen eingelagerte Produkte.

Dieses Roheisen ist zu porös als daß es eine schöne Politur annehmen könnte. Es wiegt zwischen 6,79 und 7,05, woraus sich schon seine Porosität abnehmen läßt, denn das weiße Gußeisen ist dichter, obgleich der Eisengehalt in beiden derselbe ist. Das graue Gußeisen läßt sich feilen, meiseln und leicht bohren. Es nimmt selbst Eindrücke vom Hammer an. *) 20—40 Millimeter dicke Stäbe zerbrechen bei einer Belastung von 9 bis 13 Kilogr. für den Millimeter. Im Allgemeinen darf man annehmen, daß die Zähig-

Das Gegentheil zeigt sich hinsichtlich des Widerstandes beim Zerschmettern. Gewöhnliches graues Roheisen kann nur 60—100 Kilogr. auf dem Quadratmillimeter tragen, während die Last auf 100—150 Kilogr. steigen kann, wenn es dünn gegossen und während des Erkaltes weiß geworden ist. Ist der probirte Gegenstand graues Roheisen, so wird es platt geschlagen, sobald die Last groß genug geworden ist. Ist es dagegen weißes Gußeisen, so wird es unter Lichtentwicklung und mit einer lebhaften Detonation in Pulver verwandelt. Das graue Roheisen ist leichter schmelzbar als das Stabeisen, allein schwerflüssiger als das weiße Gußeisen. *) Es dehnt sich beim Übergang vom tropfbarflüssigen in den starren Zustand aus. Die lineare Ausdehnung des Gußeisens vom flüssigen Zustand gerechnet bis zur gewöhnlichen Temperatur beträgt $\frac{1}{8}$. **)

Wird das graue Roheisen unter Ausschluß der Luft geschmolzen und läßt man es dann langsam erkalten, so behält es seine Eigenschaften unverändert; durch schnelles Erkalten wird es weiß. Dieß findet immer statt, wenn man es noch flüssig in kaltes Wasser bringt, oder sehr dünne und kleine Gegenstände davon gießt. Schnelles Erkalten wirkt überhaupt immer auf gleiche Weise. Wird graues Roheisen in großen Massen gegossen, so erleidet es keine Veränderung, Stücke von mäßiger Größe dagegen sind im Innern grau und außen weiß, weil der Kern nur langsam erkalten kann. Daß das Roheisen, wenn es in großen Massen gegossen wird, seine Beschaffenheit nicht verändert, ist leicht begreiflich, weil es nämlich dann selbst auf der Oberfläche nur langsam erkalten kann. Man kann diesen Umstand benutzen, um Objekte zu gießen, deren Oberfläche graues Eisen ist, während der Kern weiß geworden. Man

*) Die Schmelzbarkeit des Eisens steht im Allgemeinen mit dem Kohlengehalt desselben im geraden Verhältniß, sie wird gewöhnlich zu 17 bis 18000° Fahrh. und 120—130° Wedgw. angenommen. N. u. G.

**) Nach dem Erstarren und weitem Abkühlen zieht sich das Eisen und zwar graues weniger als weißes zusammen, weshalb auch die Formen zu den Gußwaaren, welche genaue Dimensionen haben sollen, um so viel größer gemacht werden müssen als die Raumverminderung oder das Schwinden beträgt. In der Praxis rechnet man durchschnittlich auf 1 Fuß $\frac{1}{8}$ Zoll Schwindmaß. N. u. G.

läßt zu dem Ende die gegossene Masse langsam erkalten und taucht sie dann, während der Kern noch flüssig ist, in kaltes Wasser; dadurch verwandelt sich dieser durch plötzliches Abkühlen in weißes Gußeisen.

Häufig wird das weiß gewordene graue Gußeisen wieder weich gemacht (adouciert oder getempert), indem man es aufs neue in Kofestaub glüht, wodurch es in graues Gußeisen übergeht. *)

Wird das graue Roheisen an der Luft erhitzt, so verändert es sich nicht so schnell als das weiße. Obschon es schwerer schmelzbar ist als dieses, so fließt es doch vollkommener. Diese Eigenschaften geben ihm einen Vorzug in allen Fällen, wo eine zweite Schmelzung erforderlich ist, denn es füllt alle Theile der Form vollkommen aus und man hat dabei weniger Abgang. Das graue Roheisen muß schnell geschmolzen werden, denn wenn man es lange an der Luft rothglühend erhält, so wird es pulverig und verliert seinen Zusammenhang. In diesem Falle ist es größtentheils in dehnbares Eisen verwandelt und kann nun nicht mehr geschmolzen werden.

Graues Roheisen rostet leichter und tiefer als weißes, und zwar theils weil es poröser ist, theils weil es weniger Kohlenstoff chemisch gebunden enthält und endlich weil der Graphit und das Eisen darin getrennt existiren, wodurch eine galvanische Thätigkeit entstehen kann, die im weißen

der Feile und dem Bohrer, zerbricht unter dem Hammer und Meißel ohne Eindrücke von diesen anzunehmen. Dieses Roheisen ist viel weniger zähe als das graue, kann aber nicht so leicht zerschmettert werden. Es ist leichter schmelzbar als das graue, und dehnt sich auch beim Erstarren aus, allein in minderem Grade.

Das weiße Gußeisen erlangt die Haupteigenschaften des grauen, wenn es in porösen Substanzen eingehüllt längere Zeit rothgeglüht wird. Kohlenstaub, Graphit, Thon, Kreide, Knochenasche und rothes Eisenoryd bringen diese Wirkung hervor, die beiden letzten Körper aber werden gewöhnlich den übrigen vorgezogen. Schon Reaumur beschäftigte sich viel mit dem Tempern des Gußeisens. Es scheint diese Eigenschaftsveränderung des Eisens daraus erklärlich zu seyn, daß der Kohlenstoff einen andern Aggregatzustand annimmt und sich zum Theil aus dem Eisen absondert, mit dem er vorher chemisch verbunden war. Wenn wirklich, wie man versichert, das getemperte Eisen sein Gewicht nicht verändert, so ist dieß die einzig mögliche Erklärungsweise. *)

Glüht man das geschmolzene Gußeisen an der Luft, so wird es dick und erstarrt endlich. Es wird dadurch in Stahl verändert, indem ein Theil Kohlenstoff verbrennt. Schmelzt man das weiße Gußeisen bei sehr hoher Hitze und

*) Start mit Blutstein und Kohlenpulver adoucirtes Eisen ist gänzlich verändert im Bruche. Die äußere Schicht gleicht verbranntem Stabeisen, die nächst folgende ist stahlartig und der Kern von dunkler schwarzgrauer Farbe. Zwischen den einzelnen Schichten liegt oft ein ganz weißes Pulver, welches bei näherer Untersuchung sich als Kieselerde charakterisirt. Wird das einmal adoucirte, nunmehr strengflüssige Eisen im Ziegel nochmals umgeschmolzen und dann zu feinen Gegenständen wie z. B. zu Luferisen, Thürbeschlägen u. vergossen und aufs Neue getempert, so erhalten diese Sachen einen außerordentlichen Grad von Weichheit. In England wird das Weicheisen, welches eine ganz besondere Biegsamkeit und Zähigkeit besitzt, so daß daraus die verschiedenartigsten Gegenstände für Schlosser, Buchsenmacher u. gefertigt werden können, aber nicht auf diese Weise, sondern aus dunkelgrauem Roheisen erzeugt, welches im Kupfelofen mit Koke umgeschmolzen und vergossen wird. Die erhaltenen Gußwaaren werden dann in Koke- und Blutsteinpulver gepackt und 4 bis 6mal 24 Stunden lang geglüht. H. u. G.

läßt es langsam erkalten, so verwandelt es sich nach Karsten in graues Roheisen.

Die Anwesenheit des Schwefels erzeugt fast immer weißes Roheisen, denn glüht man graues mit etwas Schwefel, so verwandelt es sich in weißes, welches durch langsames Erkalten nun nicht mehr grau wird. Der Schwefel scheint also auf die Graphitbildung Einfluß zu haben. *)

Auch der Phosphor wirkt wie der Schwefel, und verhindert noch mehr die Graphitbildung. Man findet fast in allen Roheisensorten Phosphor, wodurch sie leichter schmelzbar und dünnflüssiger werden. Es eignet sich deshalb das phosphorhaltige Roheisen besser zum Gießen feiner Gegenstände.

Stahl. (Aciers.)

1692. Man begreift unter diesem Namen verschiedene Eisenarten, welche ungefähr 99 Proz. Eisen enthalten und folglich höchstens 1 Proz. Kohlenstoff, **) Kiesel oder Me-

*) Ein Minimum von Schwefel in der Beschickung hat der Hüttenmann, welcher sein Roheisen zu Geschütz oder Maschinentheilen vergießen will, sehr gern, weil beim gaarsten Gange des Ofens das graue Eisen dann weniger Graphit enthält, also bedeutend fester wird. In Schweden scheint dieses längst bekannt zu seyn. (S. Meyer über das Eisenhüttenwesen in Schweden. Berlin 1829). In dem schwefelreichen Roheisen ist weniger Kohleneisen; es kann sich also daraus, selbst wenn es flüssig längere Zeit den höchsten Hitzgraden ausgesetzt bleibt, nur wenig Graphit bilden. Roheisen,

le, die entweder absichtlich oder zufällig damit legirt wurde. Der Stahl ist sonach hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seiner äußern Kennzeichen nicht bestimmt charakterisirt. gewöhnlich theilt man die verschiedenen Stahlarten in vier Hauptvarietäten: den natürlichen Stahl, den Cementstahl, den Gußstahl und den damaszirten Stahl.

Der Stahl unterscheidet sich vorzüglich vom Eisen durch die merkwürdige Eigenschaft: durch schnelles Abkühlen eine

sophy, by John Dalton, Manchester 1827.) Er sagt: „Gewöhnlich wird Stahl als eine Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff betrachtet, der Verbindungszustand der Kohle mit dem Eisen ist aber noch nicht hinlänglich erwiesen. Nach Collier (Manchester Memoires vol. V. p. 120) gewinnt Eisen $\frac{1}{150}$ seines Gewichts, wenn es in Stahl verwandelt wird, was Rushet auch bei kohlenstoffreichem Stahl bestätigt. Eisen, welches indeß nur $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{100}$ Kohlenstoff aufgenommen, hat an Gewicht verloren. (Philos. Magazine vol. XIII.) Rushet nimmt 1 Proz. Kohlenstoff im Gußstahl an; analytischen Untersuchungen zu Folge ist aber kein Grund vorhanden, zu glauben, daß Stahl so viel Kohlenstoff enthalte. Wird reiner Stahl in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, so entwickelt sich Kohlenensäure und Kohlenoxydgas freies Wasserstoffgas, auch ist der Rückstand nicht kohlehaltig. Ich bin daher geneigt anzunehmen, daß die Eigenschaften, welche Stahl vom Eisen unterscheiden, mehr einer besondern Krystallisation oder Lagerung der Eisenatome als einer Verbindung mit Kohle oder andern Substanzen, zuzuschreiben sind. Bei der Stahlerzeugung wird das Eisen größtentheils bis zur Schmelzhitze erhitzt und dieses ist ein die Krystallisation begünstigender Umstand. Wir sehen, daß schon beim Härten der Stahl sich gänzlich verändert, wobei weder Aufnahme noch Verlust einer andern Substanz statt finden kann und nun diese Umänderung bloß einem neu erfolgten Lagerungs- oder Anordnungs-Verhältnisse der innern Theile zugeschrieben werden. Warum sollte dem Unterschied des Stahles vom Eisen nicht dieselbe Ursache zu Grunde liegen?“

Nach Thomas Clarke in dem Edinburgh. Journal of Science Nro. 16 sagt: „es mag die Kohle entweder wesentlich oder unwesentlich bei der Stahlerzeugung seyn, so bleibt doch ausgemacht, daß die Kohle nicht auf die Weise mit dem Eisen verbunden gedacht werden kann wie z. B. der Schwefel in Schwefelverbindungen. Die Structur des Stahles ist allerdings von der des Eisens verschieden, deshalb ist aber noch kein chemischer Unterschied zwischen beiden anzunehmen, eben so wenig wie zwischen Wasser, Eis und Wasserdampf ein chemischer Unterschied nicht Statt findet. Jedenfalls verdient es eine sorgfältige Untersuchung, ob Kohle wesentlich nothig ist um die Structur des Eisens zu verändern, oder ob Hitz allein die Umänderung bewirken kann?“ —

deutende Härte anzunehmen, und durch Ausglühen und langsames Erkalten dagegen wieder weich zu werden.

Der Stahl ist härter als das Eisen, selbst wenn langsam erkaltet ist; erhitzt man ihn aber bis zum Rothglühen und taucht ihn schnell in kaltes Wasser, so wird er sehr hart und widersteht dann oft den besten Feilen. Man nennt die Operation das Härten (trempe), wodurch der Stahl zwar härter, aber auch spröder und minder dicht wird. Da die Härten in technischer Hinsicht äußerst wichtig ist, so wollen wir alle dabei obwaltenden Umstände genau untersuchen.

1693. Die Wirkung des Härtens steht mit Karsters Theorie in enger Beziehung. Wir sehen, daß dieser gelehrte Metallurg annimmt, daß das schnell erkaltete Roheisen die im flüssigen Zustand ihm eigenthümliche Beschaffenheit beibehält, während im langsam erkaltenden eine Veränderung in der Verbindung seiner Elemente erleidet. Wahrscheinlich verhält es sich im Stahl ebenso, und zwar so, daß der gehärtete eine gleichartigere Masse bildet als der langsam erkaltete. Hiergegen lassen sich aber noch Einwürfe machen, denn wenn man auch die Anwendbarkeit dieser Theorie dann zugiebt, wenn der Stahl vor dem Härten rothglüht worden, so ist es doch nicht wahrscheinlich, daß das Anlassen, welches bei niedrigeren Temperaturen Statt findet, aus denselben Ursachen zu erklären ist.

Die Physiker haben bisher das Härten des Stahl

erklären gesucht. Der rothglühende Stahl, nachdem er schnell in kaltes Wasser getaucht wird, erkaltet plötzlich auf seiner Oberfläche; dadurch erstarrt diese noch ehe die innern Theile erkalten können, und schließt diese fest ein. Die innern Schichten, welche nun allmählig auch erkalten, können sich nun nicht mehr frei zusammenziehen, weil sie fest an der äußern erstarrten Rinde abhären, und befinden sich folglich in einem sehr ausgedehnten Zustande, nachdem die Masse ganz erkaltet ist. Früher erklärte man also die Wirkungen des Härtens aus dem besondern Aggregatzustand, welcher durch die in allen Richtungen stark gespannte Hülle erzeugt wird. Wie lassen sich aber diese Ansichten in Einklang mit den beim schnellen Erkalten des Schwefels und der Bronze auftretenden Erscheinungen bringen?

Es kann somit die merkwürdige Wirkung des Härtens noch nicht genügend erklärt werden. Man könnte jedoch immerhin beide Erklärungsarten gelten lassen, nämlich daß der rothglühend gehärtete Stahl seine Eigenschaft sowohl der durch ungleiches Erkalten bewirkten Spannung seiner Theilchen, als auch der durch plötzliches Abkühlen erzeugten tiefem Art der chemischen Verbindung seiner Bestandtheile verdankt. Auf diese Weise ließe sich dann die Wirkung des Härtens, so wie die des Anlassens zugleich erklären. Das plötzliche Abkühlen (Härten) würde demnach zum Zweck haben, dem Stahl diejenige gleichartige innere Beschaffenheit zu ertheilen, welche die Härte erzeugt; dagegen würde dann das Anlassen die physische Wirkung des Härtens, wodurch der Stahl zu spröde geworden, aufheben; es würde also hierdurch die Zähigkeit des Stahls wieder hergestellt, ohne daß seine Härte aufgehoben würde, welche eigentlich seinen Werth begründet.

1694. Wollen wir nun in technischer Beziehung die sowohl für das Härten als für das Anlassen am besten sich eignenden Hitzgrade kennen lernen. Allgemein darf man wohl annehmen, daß beim Härten der Stahl rothglühend gemacht und dann in kaltes Wasser getaucht wird. Beim Anlassen erhitzt man ihn aufs Neue, allein nur so stark, daß er auf der Oberfläche färbig anlauft. Die Farben, welche

erhitzter Stahl nach und nach annimmt und woraus man die ungefähre Temperatur beurtheilt, sind: strohgelb, dunkelgelb, roth, violett, blau, grau, weiß. Selten treibt man das Anlassen weiter als bis zu Blau.

Je stärker der Stahl beim Härten erhitzt wurde, desto größer ist die Härte desselben. Die Wärmeleitungsfähigkeit des flüssigen Körpers, seine Wärmecapazität, so wie überhaupt die Temperatur desselben haben den wesentlichsten Einfluß auf die Härte des Stahls, indem er hierdurch entweder langsamer oder schneller abgekühlt wird.

Das Quecksilber härtet am besten; hierauf kommt Sauerwasser und Wasser, welches mit Säuren vermischt ist, und endlich fette Körper. In der technischen Praxis wendet man fast nie Quecksilber, wohl aber mehrere andere Flüssigkeiten an. *) Das Anlassen kann leicht eben so verschiedenartig geändert werden. Bald läßt man den erhitzten Gegenstand langsam erkalten, bald taucht man ihn längere oder kürzere Zeit in kaltes Wasser, bevor er noch ganz abgekühlt ist.

In der neuesten Zeit war man geneigt das Anlassen ganz einfach als ein Mittel zu betrachten, welches bestimmt ist, die Wirkung eines zu starken Härtens theilweise wieder aufzuheben. Man nahm an, daß die Schwierigkeit, dem Stahl sogleich anfangs den nöthigen Härtegrad zu ertheilen von dem Umstand herrühre, daß der richtige Temperaturgrad

1693. Gewöhnlich hat der Stahl eine graulich weiße Farbe; im Bruche ist er dicht, eben und metallisch glänzend, doch weniger als das Eisen. Er zeigt eine körnige Textur, um so gleichförmiger und feiner ausfällt, je besser seine Qualität ist. Er nimmt eine schöne Politur an, was theils seinem dichten Aggregatzustand, von der Feinheit des Stahls und der Eigenschaft, nie sehnig zu werden, abhängt.

Durchs Härten erleiden diese Eigenschaften eine theilweise Änderung. Seine Oberfläche wird etwas blasig und Innern zeigen sich mehr Poren, allein diese Veränderungen sind nur durch die Lupe erkennbar. Die Dichtigkeit Stahls ist verschieden, wie man aus nachfolgenden Angaben ersehen kann:

Ungehärteter Stahl	7.738	Hawkebee
Gehärteter desgl.	7.704	" "
Gehämmelter Gußstahl	7.919	Lewis
desgl. hellroth glühend gehärtet	7.831	" "
Beeg von Bengalen	7.730	Stodart u. Faraday
desgl. ungeschmolzen und gehämmert	7.787	" " "

Diese Resultate zeigen, daß durch Hämmern die Dichtigkeit des Stahls zunimmt, während dagegen durchs Härten dieselbe vermindert wird. Fortin hat sich davon durch wiederholende Versuche überzeugt, und fand, daß größere Stücke ihr Volum beim Härten verhältnißmäßig mehr vergrößerten als kleine. Die Übereinstimmung dieser Resultate mit der ältern Theorie des Härteus, und die Schwierigkeit, welche sich darbietet, wenn man dieselbe nach der neuern Ansicht von Karsten erklären will, veranlaßte mich diese Theorien mit einander zu verbinden. Fortin erhielt folgende Resultate:

	Breite.	Länge.	Dicke.	Lineare Ausdehnung.
Platte	30 Linien	30	4	0.0004
Stab	5 "	30	2.4	0.0002

Die Versuche Brisson's sind noch genauer, indem er die Ausdehnungen durch das spezif. Gew. bestimmte. Er erhielt folgende Resultate:

Stahl nicht gehämmert und ungehärtet	7.833
desgl. stark gehämmert	7.872
desgl. stark gehämmert und sehr gehärtet	7.818
desgl. nicht gehämmert aber stark gehärtet	7.816

Es ergiebt sich hieraus, daß die Wirkung des Hämerns verschwindet, wenn man den Stahl wieder beim Herten erhitzt; denn es findet kein Unterschied statt zwischen Stahl, der vor dem Härten gehämmert oder nicht gehämmert wurde. *)

1696. Alle Stahlarten können in zwei Abtheilungen gebracht werden. Zur ersten gehört der Roh- oder Schrottstahl, der Cement- oder Brennstahl und der gewöhnliche Gußstahl. Bringt man einen Tropfen Salpetersäure darauf, so bildet sich auf deren Oberfläche ein schwarzer Fleck, der von dem entblößten Kohleneisen herrührt. Auf weiches Eisen erzeugt sich durch gleiche Behandlung nichts Ähnliches.

Die zweite Abtheilung begreift alle damaszirten Stahlsorten in sich. Durch Behandeln mit schwacher Salpetersäure werden auf diesen verschiedenartige Figuren sichtbar, welche von einem krystallinischen oder faserigen Zustand der innern Masse herrühren. Die Säure ätzt die Oberfläche weg und dadurch treten dann die Zeichnungen hervor.

1697. Rohstahl. Man erhält diesen theils direkt aus den Eisenminern, theils durch Behandlung des Roheisens. In den katalonischen Eisenhütten stellt man die

*) Die absolute Festigkeit des Stahls ist bedeutend größer als die des Roheisens und zwar in dem Verhältniß wie 13:10. Je größer die Festigkeit, desto mehr brüchig und spröde zeigt er sich. Der Stahl wird spröde

die Reduktion des Eisenspathes nach Belieben entweder Eisen oder Stahl dar. Das Produkt heißt *fôr cédât*. Wendet man Gußeisen an, so entkohlenstofft man es durch Erhitzen an der Luft, und erhält so den Rohstahl (*acier brut*). Hieraus formt man Bündel, die man aus Schmiedet (Gerbstahl oder raffinirter Stahl). Wird diese Arbeit dann 2 bis 3 mal wiederholt, so erhält man 2 bis 3mal raffinirten Stahl (*acier à deux, à trois marques*). Dieser Rohstahl ist nicht gleichartig durch seine Masse, wird aber durch wiederholtes Raffiniren immer gleichartiger. *)

Wahrscheinlich ist der Rohstahl zu gleicher Zeit mit dem Eisen entdeckt worden, denn es muß offenbar den ersten Metallurgen sehr schwer gewesen seyn nach den damals bekannten Methoden Stabeisen darzustellen, ohne nicht zugleich auch Stahl zu erhalten. Soviel ist wenigstens gewiß, daß man den Rohstahl weit früher als die übrigen Stahlarten kannte. Schon Aristoteles beschreibt die Bereitungsart desselben,

Es folgen hier einige Analysen von Rohstahl nach Hercart de Thury, in welchem aber der Kohlenstoffgehalt zu niedrig angegeben ist.

	Von Ungarn.	Von Rics.
Kohlenstoff . .	0.25 . .	0.25
Kiesel . . .	0.78 . .	0.53
Eisen . . .	98.97 . .	99.17
	100.0	100.0

Der Rohstahl wird gewöhnlich zu Ackergeräthen verarbeitet; der 3mal raffinirte Stahl wird dagegen vorzugsweise zu Federn und blanken Waffen angewendet.

1698. Cementstahl. Dieser wird aus Stabeisen verfertigt, welches man in Berührung mit Kohlenstaub eine Zeit lang rothglüht. Die Umwandlung in Stahl geschieht allmählig von der Oberfläche bis nach dem Innern; dieser Stahl ist deshalb sehr ungleichartig in seiner Masse, wenn

*) Zur Schmelzstahlbereitung eignet sich besonders das aus manganreichem Spatheisenstein erzeugte Roheisen wegen seiner Reinheit, weil dieses Roheisen mit manganhaltiger Schlacke bedeckt ist und aus derselben mehr Mangan und nur einen geringen Antheil Kiesel aufnimmt. H. u. E.

er nicht sorgfältig gegerbt wird. Auf seiner Oberfläche ist er blasig, weshalb er auch Blasenstahl heißt. Man kan diesen Stahl sehr gut schweißen, sowohl mit sich selbst als mit Eisen. Durch Härten erhält er eine bedeutende Härte und läßt sich sehr gut poliren. Zuweilen ist er brüchig und dann muß man ihn zum zweitenmale cementiren.

Ist der Cementstahl gehörig gegerbt worden, so cementirt man ihn zum zweitenmal. Er wird hierdurch viel gleichartiger, nimmt eine schöne Politur an und läßt sich dann schweißen. Die Fabrikation des Cement- oder Brennstahls wurde ehemals in England sehr geheim gehalten und erst Reanmür lehrte durch seine gründlichen Untersuchungen die Grundsätze dieser Kunst kennen. Wahrscheinlich schreitet sich die Bereitung des Brennstahls ursprünglich von der Operation des Einsatzhärtens (*trempe en paquets*) her. Man glühte nämlich die zu härtenden Gegenstände und geben von Kohlenpulver in bedeckten Gefäßen roth und kühlt sie dann schnell in Wasser ab; dadurch wird die Oberfläche in Stahl verwandelt. Man zieht zu diesem Behuf thierische Kohle vor, welche durch Verkohlung wollener Lumpen erhalten und wendet dieses Verfahren vorzüglich in Maschinenfabriken an, wenn manche Maschinentheile an der Oberfläche schnell gehärtet werden sollen. *)

Jetzt bezeichnet man, der Analogie nach, mit dem Namen Einsatzhärtung eine Operation, welche mit dem Sta-

so, damit sie nicht durch Drydation ihre Schärfe verlieren. Sie werden dann mit Kohlenstaub in Zylinder gepackt, hinreichend geglüht und dann nach und nach herausgenommen und gehärtet.

Die Feilen können auch bloß mit Ruß, den man in Salzwasser eingerührt hat, oder mit Hefe überzogen werden. Man glüht sie roth, richtet sie wieder, im Falle sie sich geworfen haben sollten und härtet sie dann.

Man gebraucht den Cementstahl zur Fabrikation der Feilen, anderer Werkzeuge und verschiedener Quincailleriewaaren. Er läßt sich mit dem Eisen zusammenschweißen, weshalb man ihn vorzüglich zum Anstählen der Hämmer, Meißel, Amboss etc. gebraucht. Mit anderm Stahl oder selbst mit Eisen zusammengeschiedet lassen sich alle Schneideinstrumente daraus verfertigen.

Nachfolgende Analysen wurden von Bauquelin vom Kemmelsdorfer Stahl (Moseldepart.) geliefert:

Kohlenstoff	. . 0.79	. . 0.68	. . 0.79	. . 0.63
Kiesel	. . . 0.13	. . 0.12	. . 0.13	. . 0.11
Phosphor	. . . 0.34	. . 0.82	. . 0.79	. . 1.52
Eisen	. . . 98.72	. . 98.38	. . 98.27	. . 97.74
	100.00	100.00	100.00	100.00

Der Rohstahl muß fast immer auf dieselbe Weise zusammengesetzt seyn. Um sich einen richtigen Begriff von der Mischung machen zu können, müßte man den Rohstahl und den wiederholt gegerbten analysiren; denn es ist keinem Zweifel unterworfen, daß durch das öftere Ausglühen dem Stahl Kohlenstoff und Kiesel entzogen und derselbe nach und nach wieder eisenartig wird. Man kann also die Natur eines Rohstahls nicht nach demselben verarbeiteten oder ausgeschmiedeten Stahl beurtheilen.

1699. Gußstahl. Er ist der gleichartigste von allen Stahlforten. Man erhält ihn durch vollkommenes Einschmel-

*) Oder auch wie Elouet im Jahr 1788 lehrte, durchs Zusammenschmelzen von Stabeisen mit Kohlenstoff. Ferner erhält man Gußstahl aus (in Blutstein, Hammer Schlag und Kohlenstaub) adoucirtem Roheisen, wenn es nochmals umgeschmolzen und adoucirt und sodann mit 5—8 Thl. Stabeisen zusammengeschmolzen wird. M. u. G.

zen des Cementstahls. *) Durch die Wasserhärtung nimmt er hohe Härtegrade an, ohne jedoch an Zähigkeit zu verlieren, wodurch er vorzüglich zu Grabsticheln, Meißeln 2c. sich eignet, womit man Eisen, Stahl und Roheisen bearbeiten will. Er nimmt eine schöne Politur an, weshalb man ihm zu seinen Schneideinstrumenten den Vorzug giebt. Die Bereitung des Gußstahls wurde erst gegen das Jahr 1750 erfunden. *)

Ehedem fabrizirte man zweimal geschmolzenen Stahl. Man erhält durch die zweite Schmelzung vortrefflichen sehr gleichartigen Gußstahl, welcher eine herrliche Politur annimmt. Seit einigen Jahren hat man es sogar dahin gebracht, Gußstahl zu bereiten, welcher sich nicht nur mit sich selbst, sondern auch mit Eisen schweißen läßt. **)

*) In der Mitte des vorigen Jahrhunderts lebte in der Nähe von Sheffield ein armer Arbeiter Namens Waller, der vollkommen dichte und polirt Stahlwalzen behufs der Verfertigung von Gold- und Silber-Säbionen durch Zusammenschmelzen des gewöhnlichen Stahls mit andern Metallen herzustellen suchte. Die Legirungen waren zwar sehr dicht und in der Masse gleichartig, allein es fehlte ihnen die Härte des Stahls. Bei Fortsetzung seiner Versuche fand endlich Waller zufällig, daß der Stahl für sich allein ohne Metallzusatz zum Schmelzen gebracht werden konnte und dadurch vollkommen dicht und gleichförmig wurde. Waller selbst zog wenig Nutzen von seiner wichtigen Entdeckung, indem sein Zeitgenosse Huntsmann, die Wichtigkeit derselben recht ermessend, das Geheimniß Wallers zu erforschen wußte, eine große Gußstahlfabrik anlegte und die neue treffliche Stahlsorte mit seinem Namen gestempelt in alle Länder verbreitete. So kam es, daß

Der Gußstahl hat zuweilen die merkwürdige und schätzbare Eigenschaft sich durch die Luft allein härten zu lassen. Man braucht ihn zu dem Ende nur roth zu glühen und dann mit Luft in Berührung zu bringen. Eine ähnliche Wirkung zeigt sich, wenn man den Stahl kalt so stark hämmert, daß er sich erhitzt und ihn dann ruhig erkalten läßt. Die Hrn. Poncelet fabriziren schon seit 1819 im Großen diese merkwürdige Stahlsorte.

Es scheint, daß der Stahl beim Umschmelzen viel Kiesel und etwas Kohlenstoff verliert, wenigstens geht dieß aus den nachfolgenden Analysen hervor. Zu bemerken ist übrigens, daß die mit Stahlanalysen sich beschäftigenden Chemiker häufig mehr Kohlenstoff fanden als Vauquelin. Die frühern Analysen verdienen überhaupt kein sonderliches Vertrauen, erst das von Gay-Lussac eingeführte Verfahren giebt zuverlässige Resultate.

Die folgenden Analysen von Gußstahl sind von diesem berühmten Chemiker:

	Englischer	Frère.	Französisch.	Französisch.
	1. Qualität.	1. Qualität.	2. Qualität.	
Kohlenstoff	0.62	0.65	0.65	0.94
Kiesel	0.03	0.00	0.04	0.08
Phosphor	0.03	0.08	0.07	0.11
Eisen	99.32	99.27	99.24	98.87
	100.00	100.00	100.00	100.00

1700. Damaszirter Stahl. Man giebt diesen Namen einer Stahlsorte, deren Oberfläche durch eine schwache Säure dergestalt angegriffen wird, daß mohrartige Zeichnungen auf derselben hervortreten. Die orientalischen Säbelklingen sind häufig aus damaszirtem Stahl verfertigt, dessen Bereitungsart aber noch unbekannt ist. Tavernier sagt hierüber: „der damaszirte Stahl kommt aus dem Königreich Golkonda; er kommt dort im Handel in kleinen Laiben von der Größe eines Soubrodes (freilich eine sehr veränderliche Größe!) vor. Man schneidet ein solches Stück entzwei, um zu sehen, ob der Stahl gut ist und schmiedet dann aus jeder Hälfte eine Säbelklinge.

Es geht hieraus hervor, daß der fragliche Stahl in geschmolzenen Kuchen vorkommt, und wir werden in der

That auch sehen, daß der damaszirte Stahl stets ein Gußstahl ist.

Bréant erhielt einen schönen damaszirten Stahl durch Zusammenschmelzen von 100 Thl. weichem Eisen mit 2 Thl. Kienruß. 100 Thl. Feilspäne von grauem Roheisen und 100 Thl. Feilspäne desselben Eisens, welche vorher ausgeglüht worden, gaben ebenfalls einen schönen damaszirten Stahl. Am besten eigneten sich hierzu die ganz schwarzen Roheisensorten. Bréant wies nach, daß der Stahl nur dann damasziert wird, wenn er langsam nach dem Guße erkaltet. Gießt man ihn in dünne Barren, so nimmt er keine damaszirte Beschaffenheit an. Diese rührt also von einer regelmäßigen Krystallisation her, welche die verdünnte Säure auf der Oberfläche enthüllt, und die durch die zum Schmieden des Stahls erforderliche Hitze nicht zerstört wird.

Der damaszirte Stahl läßt sich im Allgemeinen nur schwer schmieden, und dieß rührt von seiner krystallinischen Textur her. Weiß geglüht zerbröckelt er sich unter dem Hammer und in der Kirschrothglühitze bricht er. Um nun die richtige Temperatur zu treffen, bei welcher er sich schmieden läßt, muß man sehr erfahren seyn, weshalb man nur äußerst geschickte Arbeiter hierzu brauchen kann. Die Art wie er ausgereckt wird, hat übrigens einen wesentlichen Einfluß auf die Form der Zeichnungen, welche er durch die Bes

auch möglich, daß Aluminium darin vorkäme, welches von der Reduktion des Thons der Tiegel herrühren könnte. Ein damaszierter Stahl von solcher Mischung ist in Ostindien unter dem Namen *Woog* bekannt. Er wird in Bombay fabricirt. Das Aluminium wurde von Faraday darin entdeckt. Nach Gay-Lussac enthält der *Woog*:

	roher.	geschmiedeter.
Kohlenstoff	1,407	0,957
Kiesel	0,120	—
Aluminium	0,948	—
Eisen	97,525	99,043
	100,000	100,000

Diese Analysen bestätigen das durch Faraday erhaltene Resultat und stimmen auch ganz mit der von Bréant aufgestellten Ansicht überein. Da nun das Aluminium im reinen Stahl existirt, im geschmiedeten aber nicht mehr gefunden wird, so ist es klar, daß der Damast nicht von diesem Metall herrühren kann. Das Aluminium und Kiesel werden beim Aus Schmieden oxydirt und ausgeschieden. *)

Faraday ahmte den *Woog* nach, indem er aus Eisen und Kohle ein sehr kohlenstoffreiches Kohleneisen darstellte. **) Dieses wurde mit Thonerde gemengt und stark geglüht; dadurch entstand eine Legirung von Eisen und Aluminium. Diese Legirung wurde nun mit gewöhnlichem Stahl in angemessenem Verhältniß zusammengeschmolzen. Eine solche Behandlung scheint jedoch nicht nöthig seyn, denn der *Woog* ist nur ein sehr reiner, langsam erkalteter Gußstahl. Hier folgen die Analysen desselben von Faraday

	Kohleneisen.	Aluminiumeisen.
Eisen	94,37	96,6
Kohlenstoff . .	5,64	nicht bestimmt
Aluminium . .	0,00	3,4
	100,00	100,0

*) Die Ostindier bereiten *Woog* durch's Zusammenschmelzen von Stabeisen mit Kohle, oder durch Glühen mit Pflanzen, die sich dabei verkohlen. Höchstens 2 Pfund Eisen werden einmal eingeschmolzen; das Produkt läßt man im Tiegel erkalten, und zer schlägt dann denselben. H. u. G.

**) Zerhacktes Eisen wird mit Kohlenpulver geschmolzen. Ist die erhaltene Masse hammerbar, so wird sie zerstückelt und aufs Neue mit Kohle geschmolzen, diese Masse ist dann so spröde, daß man sie im Mörser zerstoßen kann. Das Pul-

Man mengt das Aluminium mit wenigstens dem 8fachen und höchstens dem 20fachen Gewichte guten Stahles, und erhält hierdurch einen dem Wootz ähnlichen Stahl. *)

Faraday und Stodart machten viele Versuche, noch andere Stahllegirungen darzustellen, woraus sich ergab, daß man durch Zusatz verschiedener Metalle die Qualität des Stahls verbessern kann. 30 Silber giebt eine Legirung, welche härter als der beste Gußstahl ist. Setzt man mehr Silber zu, so verbindet sich dieses Metall nicht mehr chemisch, sondern bildet Fasern, welche durch Säureeinwirkung sichtbar werden.

Stahl, welcher mit 10 Nickel legirt ist, liefert ein äußerst hartes, sehr politurfähiges Produkt, auf welchem durch Säuren ein schöner Damast erzeugt werden kann. Der Erfinder dieses Stahls ist Fischer in Schaffhausen, der denselben als Meteorstahl in den Handel liefert.

Ist der Stahl mit 1—3 Proz. Chrom verbunden, so ist er sehr hart und läßt sich gleich dem Eisen hämmern, und zeigt Damast. Berthier erfand diese Verbindung, welche seit Kurzem bei Rüttich schon im Großen fabrizirt wird.

Ähnliche Produkte sind die Verbindungen des Stahls mit 1—3 Proz. Platin. Bréant stellte daraus schöne damastirte Säbelsklingen dar. Diese Legirungen lassen sich auf mannfaltige Weise abändern, und einige davon nehmen eine so herrliche Politur an, daß Faraday und Stodart sie

Ungehämmerter Boog	7,665
Hoher Boog von Bombay	7,670
desgl. in Ruhen von Bengalen	7,730
geschmolzener und geschmiedeter Boog von Bengalen	7,787
gehämmertes Meteorereisen	7,965
Eisen mit 3 Proz. Nickel	7,804
" " 10 " "	7,849
Stahl mit 10 Proz. Platin (Spiegel)	8,100
Stahl mit 10 Proz. Nickel (Spiegel)	7,684
Stahl mit 1 Proz. Gold geschmiedet	7,870
Stahl mit 2 Proz. Silber "	7,808
Stahl mit 1.5 Proz. Platin "	7,732
Stahl mit 1.5 Proz. Rhodium "	7,795
Stahl mit 3 Proz. Nickel "	7,450
Platin 1 Thl. und Eisen 1 Thl. ungehämmt	9,862
Platin 20 und Stahl 20	15,880

Eisensalze. (Sels de fer.)

1701. Die beiden einfachen Eisenoryde sind Salzbasen und bilden Salze, welche mit sehr verschiedenen Eigenschaften begabt sind. Sie zeichnen sich alle durch einen süßlich-zusammenziehenden Geschmack aus. Gelbes Cyaneisenkalium fället dieselben entweder blau (Eisenoryd) oder weiß (Eisenorydul) und im letztern Falle färbt sich der Niederschlag an der Luft allmählig blau. Schwefelwasserstoff fället die Eisensalze nicht, aber schwefelwasserstoffsaures Schwefelkalium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen.

Es scheinen die beiden Eisenoryde leicht Doppelsalze bilden zu können, welche häufig in Verbindungen vorhanden sind, die in der Natur vorkommen. Das Eisenorydul ist eine sehr kräftige, das Eisenoryd dagegen nur eine schwache Base.

1702. Eisenorydulsalze. Die Drydulsalze reagiren stets sauer; sie sind bläulich grün gefärbt und werden nach und nach smaragdgrün, wenn sie sauer sind. Die meisten dieser Salze sind im Wasser löslich, und wenn dieß nicht der Fall ist, so lösen sie sich wenigstens leicht in Salzsäure auf. Die wäßrigen Auflösungen derselben absorbiren das Stickstofforydgas sehr begierig und färben sich dann dunkelbraun oder schwarz. Durch Gallustinktur werden sie nicht verändert, wenn die

Luft davon ausgeschlossen wird. Das gelbe Cyaneisenskalium fället sie weiß, der Niederschlag wird aber an der Luft blau; dagegen erzeugt das rothe Cyaneisenskalium sogleich einen dunkelblauen Niederschlag. Die Auflösung der Drydulsalze trübt sich an der Luft und setzt einen ochergelben Niederschlag von basischen Eisenorydsalzen ab. Die darüberstehende Flüssigkeit ist gelblich grün und enthält nun ein Doppelsalz von Eisenorydul und Dryd, welche nunmehr der Einwirkung der Luft besser als das einfache Drydulsalz widersteht.

Zu den charakteristischen Eigenschaften der Drydulsalze gehören noch folgende: Aetkali und Natron geben damit einen schmutzig weißen Niederschlag von Drydulhydrat, der an der Luft zuerst schmutzig grün und nachher gelb wird, indem er allmählig in Drydhydrat übergeht. Auf gleiche Weise reagirt das Ammoniak, zerlegt aber diese Salze nur theilweise, indem Drydul noch als Doppelsalz oder mit Ammoniak verbunden in der Auflösung bleibt. Durch kohlensaure Alkalien werden die Drydulsalze als kohlensaures Eisenorydul gefällt. Letzteres verändert sich an der Luft auf gleiche Weise wie das Eisenorydulhydrat, und verliert, in Eisenoryd übergehend, seine Kohlensäure. Das phosphorsaure Natron fällt das Drydul weiß.

Chlor und Brom wandeln die Drydulsalze in Drydsalze um, indem das Wasser zerlegt wird. Salpetersäure und andere, leicht Sauerstoff abgebende Säuren wirken auf die

führen nur die Auflösung dunkler färbt. Schwefelcyanfärbung färbt dieselben blutroth. Bernsteinsaures und benzoesaures Ammoniak fällen diese Salze und zwar als bräunlichgelbes bernsteinsaures oder benzoesaures Eisenoryd. Die Indistinctur färbt die Eisenorydsalze dunkel blauschwarz.

Die Auflösungen neutraler Drydsalze sind rothbraun, werden aber durch einen Säureüberschuß hellgelb. Durch die Alkalien werden sie vollkommen zersezt, indem ein röthlich gelbes Hydrat niederfällt. Die Neutralsalze zersezen sich schon, wenn sie als verdünnte Auflösungen gekocht werden; es fällt dann ein Salz mit überschüssiger Basis nieder, während die Flüssigkeit viel Säureüberschuß enthält.

Auch durch kohlensaures Kali, Natron und Ammoniak werden diese Salze vollkommen zersezt, indem Eisenorydhydrat niederfällt und kohlensaures Gas fortgeht. Durch Schwefelwasserstoffgas werden sie in Drydsalze verwandelt, indem Schwefel niederfällt. Das Zinnchlorür wirkt auf gleiche Weise darauf ein, wird aber selbst in Chlorid umgewandelt. Die Eisenorydsalze bilden gerne Doppelsalze.

Schwefelsaure Eisensalze. (Sulfates de fer.)

Man kennt jetzt ein neutrales schwefelsaures Eisenorydul, und ein neutrales nebst mehreren basischen Drydsalzen.

1704. Schwefelsaures Eisenorydul. (Sulfate protoxide de fer.) Es ist gewöhnlich unter dem Namen grüner Vitriol, Eisenvitriol, Kupferwasser bekannt. Sehr leicht und einfach läßt es sich bereiten, wenn man überschüssiges Eisen mit verdünnter und erwärmter Schwefelsäure zusammenbringt. *) Die Auflösung krystallisirt beim Erkalten. 100 Thl. Eisen erfordern zur Auflösung 2 Thl. Schwefelsäure von 66°; Vitallis empfiehlt, nur 71–160 Thl. Säure anzuwenden und diese mit dem 3fachen Gewichte Wassers zu verdünnen. Unter gewissen Um-

*) Die Auflösung ist anfänglich bläulich grün, wird aber durch die Einwirkung der Luft dunkler grün. Der so bereite Eisenvitriol eignet sich vorzüglich für die Indigdrucksärbe der Färbereckle und zur Anstellung einer guten kalten Ruse. (E. Vanerost's Kallistisches Werk über Färbekunst aus dem Englischen von Dingler und v. Hager. Nürnberg 1817. N. u. G.)

ständen kann diese Bereitungsart vortheilhaft seyn, man würde dann die schwache Schwefelsäure, wie aus den Bleikammern kommt, am besten dazu anwenden können. Das erhaltene Salz krystallisirt in schiefen und schobenen Säulen von blaßblauer Farbe; in trockner zerfällt es anfangs zu einem weißen Pulver, später wird dieses gelblich, indem es Sauerstoff absorbirt und wandelt sich in basisches Drydsalz. Erhitzt schmelzt seinem Krystallwasser und wird, dieses allmählig verliert weißes pulveriges wasserfreies Salz. Dieses löst sich langsam wieder im Wasser auf, erhält aber nach und seine ursprünglichen Eigenschaften wieder. Mit konzentrierter Schwefelsäure in Berührung gebracht, wird das krystallisirte Salz sogleich weiß, indem es ebenfalls sein Krystallwasser verliert; auch der Alkohol wirkt auf gleiche Weise darauf ein, indem er aus konzentrirten Auflösungen das Salz als schmutzig weißes Pulver fället, weil es unlöslich darin ist. Das wasserfreie Salz besteht aus 1 Mt. Drydul = 439,21 und 1 Mt. Schwefelsäure = 501,16; krystallisirt enthält es noch 12 Mt. Wasser und in 100 Thl. dann 27,13 G., 31,01 G. und 41,86 W. vorhanden.

Das krystallisirte Salz enthält fast immer etwas Wasser. Berzelius fand 45 und Mitscherlich 41 darin. Wahrscheinlich rührt dieser Unterschied von dem zwischen dem gewaschenen und dem ungewaschenen Salz her.

Temperatur	10°	15°	25°	33°	46°	60°	84°	99°	100°
Witriol	60	96	114	151	227	263	270	370 (?)	333

Das spezifische Gewicht des krystallisirten Salzes ist , des wasserfreien aber 2,64. Die Auflösungen desselben verlaufen gleich allen Eisenorydulsalzen viel Stickstofforyd; bei sie dunkelbraun werden, wenn man nämlich bei gewöhnlicher Temperatur operirt. Wird diese Stickstofforyd haltende Auflösung der Luft ausgesetzt, so bildet sich Salzsäure. Man wollte dieselbe früher zur Analyse der atmosphärischen Luft benützen, allein sie gewährt nur ein untreues Resultat, weil während des Schüttelns damit, immer etwas Stickstoff sich entbindet und die schon vorhandene Menge derselben vermehrt.

Davy fand, daß eine Auflösung des Eisenvitriols von spec. Gew. 0,068 ihres Stickstofforyd absorbirt; durch Erhitzen können davon wieder $\frac{2}{3}$ ausgetrieben werden, während das noch übrige Viertel mit etwas Wasser zugleich zerfällt, wodurch sich dann Ammoniak nebst unlöslichem basisch-schwefelsaurem Eisenoryd bildet.

Die Schwefelsäure bildet mit dem Eisenorydul nicht saure und basische Salze, denn fügt man concentrirte Schwefelsäure zu einer gesättigten Vitriolauflösung, so erhält man als Niederschlag ein wasserfreies neutrales Salz; nach Zusatz von Alkali wird dagegen aus derselben Auflösung das Erydulhydrat gefällt, und nur wenn man von dieser Basis eine zur vollständigen Sättigung der Säuren unzureichende Menge zugeibt, entsteht ein basisches Salz.

1705. Man gewinnt den Eisenvitriol im Großen aus Schwefelkies, oder aus schwefelkieshaltiger erdiger Braunkohle. *) Gewöhnlich verbindet man die Bereitung des Eisenvitriols mit der Alaunfabrikation. Das Fossil wird in viereckige

*) Auch Magnetkies, Waserkies oder Strahlkies wird dazu verwendet. Da diese Riese zum Theil nicht von selbst an der Luft verwittern, theils aber auch wegen reichen Schwefelgehalt saure Salze bilden würden, so röstet man sie vorher, um den Schwefelüberschuß abzutreiben und sie zum Verwittern geneigter zu machen. Geschicht das Abtreiben in verschlossenen Räumen z. B. in irdenen Röhren, so gewinnt man hierbei Schwefel als Nebenprodukt (120); oft aber werden die Riese nur in Haufen an der Luft geröstet, wobei dann Schwefel als schweflichte Säure fortgeht, während eine niedri-

Haufen auf luftige Bühnen aufgeschichtet, deren Grundfläche gegen den Horizont geneigt und mit Thon ausgeschlagen oder gebretert sind. Das Regenwasser oder das absichtlich darauf gegossene senkt sich in denselben und fließt durch kleine hölzerne Rinnen in die Laugenbehälter.

Mindestens sechs Monate sind erforderlich ehe die Masse verwittern. Anfangs begießt man die Masse alle acht Tage zuletzt aber nur alle vierzehn Tage, und zwar immer mit dem nämlichen Wasser, so lange dieses nicht $20-25^{\circ}$ hat. Hat die Lauge diese Stärke erreicht, so wird sie zu Abdampfen aufbewahrt und der Haufen wieder mit frischem Wasser begossen. Sehr vortheilhaft ist das öftere Umstecken der verwitternden Masse; man nimmt diese Arbeit gewöhnlich alle Monate einmal vor, wodurch dann die innern Theile wieder aufs Neue mit der Luft in Berührung kommen.

Nach sechs Monaten schafft man die verwitterte Masse in Kästen oder Gruben zum Auslaugen und behandelt sie hierin wie die Salpetererde, d. h. man gießt anfangs Lauge von 15° , dann von 8° und endlich reines Wasser darüber.

Die ausgelaugte Masse wird wieder auf die Bühne geworfen, wie zuvor behandelt und nach 4—6 Monaten wiederum ausgelaugt. Oft wird sie zum drittenmal noch benützt und wieder auf die Haufen gegeben. Giebt dieselbe keinen Eisenvitriol mehr her, so wird sie geröstet und an

Wasser benützt

ist abgedampft werden, indem sich sonst wasserfreier Vitriol auf den Boden absetzen würde. Sollte die Lauge zu sauer seyn, so wirft man altes Eisen während des Siedens in die Pfanne.

Nach vollendeter Konzentration läßt man die Lauge in einem Behälter laufen und daselbst 12 Stunden lang ruhig stehen; hierauf wird sie dann in die Wachs Kästen (Krystallisierfäße) gegossen. Die rückständige Mutterlauge enthält gewöhnlich schwefelsaure Thonerde und wird durch Zufügung von schwefelsaurem Kali in Alaun verwandelt. *)

*) Man unterscheidet auf deutschen Vitriolhütten den Roh- oder Läuter-Sud und Gaarsud. Der erstere bezweckt eine Konzentration der schwachen Rohlauge, die gewöhnlich nur 7—8 Prozent Vitriol enthält, wodurch aber bis auf 20 Proj. gebracht wird. Man kann die Rohlauge auch durch Dornengrübungen verdichten, wie dies z. B. in Galun geschieht. Während des Rohlades oxydirt sich ein Theil des Eisenoxyduls höher und bildet basisch schwefelsaures Eisenoxyd, welches die Lauge trübt. Da sich andererseits zugleich auch ein saures Salz erzeugt, so sucht man dieses durch Zugesen von metallischem Eisen wieder in neutrales Oxydulsalz zu verwandeln. Würde man im Großen zweckmäßige Vorrichtungen anwenden können, um beim Abdampfen die Luft von der Lauge ganz entfernt zu halten, so wäre die Bildung eines basischen Oxydsalzes nicht möglich, und man hätte dann nicht nöthig Eisen zuzusetzen, wenn anders die Rohlage bloß neutrales Oxydulsalz enthält, was aber häufig nicht der Fall ist, da sie Säureüberschuß hat.

Nach vollendetem Rohsud laßt man die heiße Lauge in Sümpfe hinablaufen, woselbst sie ruhig stehen und den gelben Schmutz oder Schwand absetzen der nebst basischem Eisenoxydsalz auch viel Gyps enthält. Dieser Schlamm wird getrocknet, kalzinirt und geschlämmt und kommt dann als feines Englischroth in den Handel. Die klare, einmal gesottene Lauge aber wird nun aus den Sümpfen in die Pfannen gepumpt und durch den Gaarsud krystallisationsfähig gemacht. Die bei der ersten Krystallisation erhaltene Mutterlauge wird noch nicht auf Alaun verarbeitet, sondern noch auf Vitriol deucht, denn erst durch wiederholte Konzentration beim Gaarsude werden sie fett genug, d. h. so reich an schwefelsaurer Thonerde, daß sie zur Alaunfabrikation vortheilhaft verwendet werden können. Herr Püttner auf der goldenen Adlerhütte (Fichtelgebirge) beobachtete die merkwürdige Thatsache, daß aus diesen Mutterlaugeu bei hohen Kältegraden die schwefelsaure Thonerde in wasserhellen klaren Rhomboedern herauskrystallisirt, welche sich aber in wärmerer Temperatur nicht konserviren, sondern durch Verlust ihres Krystallwassers verwittern und eine trübe Masse bilden. Untern andern Untersuchungen zufolge sind diese Krystalle reines schwefelsaures Thonerdes mit einem bedeuendenden Wassergehalt.

Enthalten die angewendeten Kiese Kupfer, so sind auch Längen kupferhaltig; diese werden durch hineingeworfenes Eisen davon gereinigt, indem dieses das Kupfer niederschlägt, welches dann als Cämentkupfer in den Handel kommt.

Der käufliche Eisenvitriol ist nicht rein, sondern hält gewöhnlich Kupfer, Zink, Mangan, Thonerde, Baryt oder Kalk. Er ist schwierig von solchen Salzen

Auf dem Vitriol und Alaunwerk zu Hurlet bei Paisley in Schottland wird die auf bekannte Weise aus Kohlenschiefer erhaltene Längensulfat und Alaun benützt und in einem besondern Ofen versotten. Das Versotten geschieht hier, indem die durch den Koft mit der Flamme entwickelte noch ungerückte heiße Luft (auch bei den bestkonstruirten Heizapparaten größtentheils von der zum Brennen herbeigeführten Luft $\frac{1}{3}$ bis die Hälfte) über die abjudampfende Flüssigkeit hinweggeführt wird. Die Flüssigkeit muß man im Ofen während der Arbeit wohl auf der konstanten Temperatur von $85-86^{\circ}$ zu erhalten suchen, denn dann findet eine rasche Verdampfung und eine bedeutende Ersparnis an Brennstoff statt, vorausgesetzt daß die Koftgröße, die Fachöffnung, Herdlänge und der Durchmesser, so wie die Höhe der Esse im richtigen Verhältnis zu einander stehen.

Fig. 1 u. 2 Tafel 38 a zeigt den Längen- und Querschnitt eines solchen Ofens.

Innerlich ist der Ofen mit Sandsteinen, welche mit wasserfestem Cäment gesept sind, eingefast. Das Sandsteinfutter ist sowohl auf dem Boden, als auf den Seiten mit einer Thonschicht h von 9" Stärke ausgekleidet, welche vorher, ehe das Futter gesept wird, tüchtig zusammengerammt werden muß. Der äußere Mantel des Ofens, so wie der übrige Grund des Werks, sind aus gewöhnlichen Mauerziegeln aufgeführt.

Mineralien, welche mit ihm zugleich krystallisiren. Einem noch nicht genau untersuchten Doppelsalz von Eisenorydul und Dryd muß seine grüne Farbe zugeschrieben werden. Man hat im Handel gewöhnlich zwei Vitriolforten; die eine ist gelbgrün in großen Krystallen und überzieht sich leicht mit Eisenoxider; die zweite Sorte ist hellgrün und gewöhnlich mit verwittertem basisch-schwefelsaurem Eisenoryd überzogen. Der erste enthält Drydul und Dryd zugleich, der letzte dagegen ist einfaches Drydulsalz, welches sich aber auch an der Luft zum Theil höher oxydirt und dann ein Doppelsalz bildet. Der dunkelfarbige ist gewöhnlich minder sauer als der hellere. Um letztern dunkler zu bekommen, begießt man ihn zuweilen mit einer Kochsalzauflösung oder mit einem Kohlenstoffaufguß; durch diese Mittel verändert er zwar die Farbe, allein der Säureüberschuß wird dadurch nicht weggeschafft.

1706. Neutrales schwefelsaures Eisenoryd. (Sulfate neutre de peroxide de fer.) Um dieses Salz zu bereiten, mischt man den grünen Vitriol mit so viel Schwefelsäure als schon darin enthalten ist, löst ihn in Wasser auf, kocht bis zum Sieden und fügt dann nach und nach kleine Mengen Salpetersäure hinzu, wobei sich Stickstofforyd entbindet und die Flüssigkeit dunkelbraun wird. Man kann sich dieses Salz auch bereiten, wenn man Eisenoryd in konzentrierter Schwefelsäure auflöst und den Überschuß der letztern durch starkes Erhitzen zuletzt verjagt. Diese Verbindung ist in Wasser leicht löslich, färbt es roth und hinterläßt beim Wampfen eine zerfließliche hellgelbe Salzmasse. Auch im Alkohol ist das Salz löslich und wird durch Schwefelwasserstoff in ein saures Drydulsalz verwandelt, indem sich zugleich Schwefel absetzt. *)

Saures schwefelsaures Eisenoryd. (Sulfate de de peroxide de fer.) Man stellt es leicht durch Vermischen von 4 Thl. Neutralsalz mit 1 Thl. konzentrierter Schwefelsäure dar; das Salz fällt als weißes Pulver nieder und

*) Die Bereitung dieses Salzes wird am besten in gußeisernen Retorten vorgenommen. Angewendet wird es bei der Berlinerblaufabrikation. W. u. G.

Krystallisirt nach einiger Zeit in regelmäßig geformten farblosen Krystallen, wenn anders die angewandte Säure hinreichend mit Wasser verdünnt war.

Bassisch schwefelsaures Eisenoryd. Man kerm mehrere bassische Salze dieser Art. Eines derselben wird in der Porzellan- und Glasmalerei angewendet. Man erhält es, indem man eine Auflösung des neutralen Eisenorydsalzes mit soviel Alkali fällt, daß das Salz nicht vollkommenersezt wird. Dasselbe erzeugt sich auch, wenn man eine Auflösung von neutralem schwefelsaurem Eisenoryd der Luft aussezt. Es fällt dann als gelbes Pulver nieder, welches im Feuer leicht zersetzbar ist und anfänglich sein Wasser, zuletzt aber seine Säure verliert. Dasselbe Salz erhält man auch durch Erhitzen des Eisenvitriols, der, nachdem sein Krystallwasser verloren hat, sich in bassisches Salz verwandelt. Endlich erzeugt sich dieselbe Verbindung durch die freiwillige Zersetzung einer wäßrigen Auflösung des bassischen Eisenaalauns. In allen diesen Fällen wird drittelschwefelsaures Eisenoryd gebildet, welches aus 1 At. Schwefelsäure = 501, 1 At. Eisenoryd = 978 und 6 At. Wasser = 33 besteht oder in 100 Thl. 27,8 S., 53,5 E. und 18,7 W. enthält.

Soubeiran untersuchte in der neuesten Zeit das Verhalten der kohlensauren Alkalien gegen das neutrale schwefelsaure Eisenoryd.

Fügt man endlich zu einer ziemlich verdünnten Auflösung des neutralen schwefelsauren Eisenoxydes kohlensauren oder gelöschten ähnden Kalk bis ein bleibender Niederschlag sich zeigt, so enthält die Flüssigkeit ein anderes basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, welches aus 2 At. Schwefelsäure = 50,65 und 1 At. Eisenoxyd = 49,35 besteht. Es zerfällt sich dasselbe aber schnell, indem ein mehr basisches Salz niederfällt und Neutralsalz aufs Neue in der Auflösung bleibt.

Eisenaun. (Alun de fer.)

1707. Der Eisenaun ist ein Doppelsalz von schwefelsaurem Eisenoxyd und einem Alkali, welches mit dem gewöhnlichen Alaun isomorph ist. Der Kalieisenaun besteht aus

1 At. Kali . . .	587	9,1
1 At. Eisenoxyd . .	978	15,2
4 At. Schwefelsäure	2004	32,2
48 At. Wasser . . .	2688	43,5
	6257	100,0

Dieser ist im Wasser sehr, im Alkohol aber gar nicht auflöslich. Er krystallisirt in durchsichtigen röthlich gelben Octaedern. Er bildet sich zuweilen bei Analysen eisenhaltiger Stoffe, welche mit Kali gefällt werden; in Zukunft aber dürfte er vielleicht in der Färberei als ein äußerst nützlichcs Beizmittel angewendet werden.

Basischer Alaun. Fügt man zu einer Kalieisenaunauflösung so viel Kali, daß sich ein bleibender Niederschlag erzeugt, so wird die Flüssigkeit ganz dunkel und liefert bei freiwilliger Verdunstung durchscheinende, gelblich braune regulärsechseckige Säulen, welche aus 1 At. = 20,2 Eisenoxyd, 1 At. = 24,5 Kali, 3 At. = 41,4 Schwefelsäure und 6 At. = 14,1 Wasser bestehen. Das Wasser zerfällt dieselben, indem sich drittel schwefelsaures Eisenoxyd niederschlägt, während gewöhnlicher Eisenaun aufgelöst bleibt. Diese Krystalle lösen sich dagegen in einer concentrirten Auflösung von neutralem Eisenaun unverändert auf.

Versezt man Ammoniak-eisenaun mit Ammoniak bis ein bleibender Niederschlag in der Auflösung entsteht, so er-

hält man eine dunkle Flüssigkeit, welche durch freiwilliges Verdunsten Krystalle liefert, die bestehen aus

Eisenoxyd	23,75	=	1 Mt.
Ammoniak	10,30	=	2 Mt. oder 8 Bol.
Schwefelsäure	49,20	=	4 Mt.
Wasser	16,75	=	6 Mt.
	<u>100,0</u>		

Feder-laun oder Federsalz. (Alun de plume.)

1708. Mit diesem Namen belegt man seit langer Zeit schon ein faseriges seidenglänzendes weißes Mineral. Die Fasern desselben sind haarförmig, gerade oder gebogen, lang und biegsam. Es schmeckt sehr styptisch und die geringste Hitze vermag es schon zu schmelzen; dadurch verliert es anfangs sein Wasser, zuletzt aber bei fortgesetzter Erhitzung geht selbst die Schwefelsäure als schweflichte Säure und Sauerstoffgas fort, und es bleibt ein rother Rückstand bestehend aus Eisenoxyd und Thonerde. Das Salz enthält:

	Stöchiometrisch berechnet.	Nach Klaproth's Analyse.	Nach Berthiers Analyse.
1 Mt. Thonerde . . .	11,2 . . .	15,25 . . .	8,8
1 Mt. Eisenoxydul . .	7,7 . . .	7,50 . . .	12,0
4 Mt. Schwefelsäure .	35,2		34,4
4 Mt. Wasser . . .	45,9	77,25 . . .	44,0
	<u>100,0</u>	<u>100,00</u>	<u>99,2</u>

Die Ergebnisse beider Analysen differiren, obgleich sie

bräunlich im concentrirten Zustand und wird durch Alkohol gefällt.

Unterschweflichtsaures Eisenorydul. (Hypo-sulfite de protoxide de fer.)

1710. Dieses Salz wird durch Auflösen des metallischen Eisens in liquider schweflichter Säure bereitet. Die Auflösung geht ohne Gasentbindung vor sich und die erhaltene Flüssigkeit ist anfänglich braun, wird aber später grün. Sie kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern liefert beim Abdampfen nur eine schmutzig-weiße gummiähnliche Masse. Der Luft ausgesetzt verwandelt sie sich in rothen Eisenoxyd und krystallisirbaren Eisenvitriol. Durch längere Berührung mit der Luft geht das Salz endlich in schwefelsaures Eisenoryd über. Die Säuren entbinden aus dem unterschweflichten Salze schweflichte Säure, während zugleich Schwefel niederschlägt.

Selenichtsaures Eisenorydul. (Sélénite de protoxide de fer.)

1711. Man erhält es durch doppelte Wahlverwandschaft aus einem auflöslichen Eisenorydsalz und aus selenichtsaurem Alkali: das Salz ist ein weißer Niederschlag. An der Luft verändert es seine Farbe und wird anfangs grau und endlich gelb. Gießt man Salzsäure auf frisch gefälltes selenichtsaures Eisen, so wird es zersetzt und es scheidet sich Selen daraus ab.

Es existirt auch ein doppeltselenichtsaures Eisenorydul, welches ebenfalls durch doppelte Wahlanziehung dargestellt werden kann; man erhält es aber auch, wenn man das einfache Salz in selenichter Säure auflöst.

Selenichtsaures Eisenoryd. (Sélénite de peroxide de fer.)

1712. Es läßt sich durch doppelte Wahlverwandschaft darstellen, und erscheint als ein weißes, beim Trocknen gelblich werdendes Pulver. Erhitzt verliert es seinen Was-

fergehält und wird roth, zuletzt aber zersetzt es sich ganz und die Säure geht weg.

Löst man metallisches Eisen in einem kochenden Gemisch von selenichter Säure und Königswasser auf, in welchem aber die Salpetersäure noch nicht gänzlich zersetzt seyn darf, so setzen sich beim Erkalten an den Gefäßwänden pistaziengrüne blättrige Salzkryrstalle ab, welche ein doppel-selenichtsaures Eisenoryd zu seyn scheinen. Dieses Salz löst sich nicht im Wasser, wohl aber in Salzsäure auf; erhitzt man es stark, so verliert es sein Wasser und wird anfangs schwarz, zuletzt aber beim Erkalten roth. In noch höherer Temperatur verliert es endlich seine Säure und hinterläßt reines Eisenoryd.

Digerirt man diese selenichtsauren Salze mit Ammoniak, so bildet sich selenichtsaures Ammoniak und ein rothes basisch-selenichtsaures Eisensalz. Auch dieses zersetzt sich im Feuer und hinterläßt rothes Dryd.

Salpetersaures Eisen. (Nitrates de fer.)

1713. Die salpetersauren Eisensalze werden gewöhnlich durch Auflösen des Eisens in verdünnter kalter Salpetersäure bereitet; die erhaltene Auflösung ist anfangs schmutzig braun, weil das erzeugte Salz, ähnlich dem schwefelsauren das Eridstofforyd absorbirt. Diese Auflösung zersetzt sich aber allmäh-

bereiten, sowie auch durch Auflösen des wasserhaltigen Schwefeleisens in verdünnter Salpetersäure. Es entbindet sich hierbei Schwefelwasserstoff und man erhält eine hellgrüne Auflösung. Es ist dieses Salz nicht sehr beständig, denn durch die geringste Temperaturerhöhung verwandelt es sich in ein basisches Drydsalz. *)

Wird das salpetersaure Eisenoryd abgedampft, so erhält man eine rothbraune Salzmasse, die im Wasser oder Alkohol sehr auflöslich ist und leicht an der Luft zerfließt. Stark erhitzt verwandelt sie sich in basisches Salz und auch dieses wird durchs Feuer zuletzt zerstört, indem nur Eisenoryd zurückbleibt. Bauquelin stellte dieses Salz in vierseitigen farblosen Säulen krystallisirt dar; diese Krystalle sind sehr zerfließlich und verwandeln sich an der Luft in eine braunrothe Flüssigkeit. Will man basisches salpetersaures Dryd bereiten, so fällt man das Neutralsalz unvollständig durch ein Alkali, oder läßt eine ziemlich verdünnte Auflösung desselben kochen; es läßt sich auch darstellen, indem man das Neutralsalz mit Eisen digerirt. Dieses basische Salz ist gallertartig, zum Theil in Wasser auflöslich, und läßt sich deshalb nicht auf einem Filter auswaschen, weil sich zugleich auch eine rothe Flüssigkeit bildet, die außerordentlich langsam filtrirt. Es existirt noch ein anderes basisches Salz, welches aber noch nicht näher untersucht worden ist.

Fället man eine Auflösung von salpetersaurem Eisenoryd durch überschüssiges kohlensaures Kali, so löst sich der Niederschlag wieder auf und man erhält eine blutrothe Flüssigkeit: Stahl's alkalische Eisentinctur.

*) Dingler und Bauquelin haben das salpetersaure Eisenorydul zuerst in krystallinischer Form darstellen gelehrt. Als Handelsprodukt wurde dieselbe Eisenialz von Dingler in großen Massen bereitet und an Seidenfärber und Rattendrucker abgesetzt. Man trägt metallisches Eisen in möglichst kleinen Mengen, höchstens ein Quentchen auf einmal in ein Quantum von mehreren Pfunden reiner Salpetersäure, welche sich an einem kühlen Orte befindet. Neues Zusetzen von Eisen darf nur alle 12—24 Stunden einmal geschehen, und so erhält man dann ein neutrales salpetersaures Eisenorydul, welches im Winter oft schon während der Arbeit zur Hälfte herausgefroren ist. (Bauquelin's Farberkunft Bd. 1. S. 110.) H. u. G.

Phosphorsaures Eisenorydul. (Phosphate de protoxide de fer.)

1714. Das phosphorsaure Drydul ist im Wasser unlöslich, dagegen löst es sich leicht in concentrirten Säuren auf; verdünnt man aber diese Auflösungen stark mit Wasser, so fällt es wieder nach einiger Zeit nieder. Die Alkalien fällen, selbst im Überschusse angewendet, aus diesen sauren Auflösungen sogleich wieder das phosphorsaure Eisen, entweder unverändert oder als graulichgrünes basisches Salz. Das Neutralsalz wird durch doppelte Wahlverwandtschaft aus schwefelsaurem Eisenorydul und einem neutralen phosphorsauren Alkali bereitet. Der erhaltene Niederschlag ist weiß, wird aber an der Luft dunkelblau, indem sich das Salz zum Theil in phosphorsaures Eisenoryd verwandelt, welches basischer Natur ist.

Man findet das blaue phosphorsaure Eisensalz häufig in der Natur. *) Das Drydulsalz schmilzt leicht vor dem Löthrohr und bildet nach dem Erkalten eine krystallinische Masse.

Nachfolgende Analysen sind mit krystallinischen natürlichen phosphorsauren Eisensalzen angestellt worden.

	Von St. Agnes in Cornwallis (1)	Von Anglar (2) (Haute-Bienne)	Von Bodenmais (3)
Eisenorydul	41,23	56,9	41

Phosphorsaures Eisenorydul und Manganorydul. 103

Folgende Analysen sind von erdigem Eisenblau:

	Don Aigras (1) (Sante-Loire)	Don Ste de France (4)	Don Scharf- berga (5)	Don Hünen- trup (6)
Eisenorydul . . .	43,0 . . .	41,25 . . .	47,5 . . .	43,7
Manganorydul . . .	0,3 . . .	0,00 . . .	0,0 . . .	0,0
Phosphorsäure . . .	23,1 . . .	19,25 . . .	82,0 . . .	30,0
Eisenerde . . .	32,4 . . .	31,25 . . .	20,0 . . .	25,0
Kalkerde . . .	0,6 . . .	5,00 . . .	0,0 . . .	0,7
Kieselerde . . .	0,0 . . .	1,00 . . .	0,0 . . .	0,3
	99,4	97,75	99,5	100,0

Obgleich sich mehrere dieser Analysen durch stöchiometrische Formeln darstellen lassen, so muß man dabei doch auch Rücksicht nehmen auf die gewöhnliche Phosphorsäure und die Pyrophosphorsäure, sowie auf Eisenorydul und Eisenoryd, wenn dieselben auf Genauigkeit Anspruch haben sollen. Man analysirt diese Mineralien gewöhnlich so, daß man sie zuerst in Königswasser auflöst, den Säureüberschuß durch Ammoniak sättigt und die Flüssigkeit mit überschüssigem schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak fället. Das Eisen und Mangan verwandeln sich in unauflösliches Schwefelmetall und die Phosphorsäure bleibt nun aufgelöst. Sie kann durch ein Bleisalz als phosphorsaures Blei gefället und quantitativ durch Rechnung darauf bestimmt werden. Die gefällten Schwefelmetalle werden in Königswasser wieder aufgelöst und dann auf gewöhnliche Weise geschieden. Um den Wasserergehalt zu bestimmen, erhitzt man das Mineral tüchtig und sammelt das sich entbindende Wasser nebst dem zugleich sich durch die Einwirkung des Eisenoryduls erzeugenden Wasserdampf.

Phosphorsaures Eisenorydul und Manganoxydul. (Phosphates de protoxide de fer et de manganèse.)

1715. Da das Manganorydul und Eisenorydul isomorph sind, so können mannigfaltige Abänderungen dieses Doppelsalzes vorkommen. Man findet in der Natur mehrere, von welchen Berthier eine analysirte:

* (1) Stromeyer (2) Berthier (3) Vogel (4) Kausier (5) Alapretz (6) Brandes.

Eisenoxydul	31,9	=	7,22	} Sauerstoff.
Manganoxydul	32,6	=	7,04	
Phosphorsäure	32,8	=	16,64	
phosphorsaurer Kalk . . .	3,2	=	—	
			100,5	

1716. Huraulit. Allua u gab diesen Namen einem andern aus phosphorsaurem Eisen und Mangan bestehenden Mineral, welches in kleinen gangartigen Trümmern im Granit von Limoges vorkommt. Es hat eine schiefe geschobene Säule zur Grundform ähnlich dem Augit, deren einer Seitenwinkel $62^{\circ} 30'$ mißt. Die gefundenen Krystalle sind klein, röthlich gelb, durchsichtig und nicht sonderlich hart. Das spez. Gew. ist 2,27. Der Huraulit ist leicht schmelzbar und enthält nach Dufresnoy:

Phosphorsäure	38,00	=	21,0	oder 8	} Sauerstoff.
Eisenoxydul	11,10	=	2,5	„ 1	
Manganoxydul	32,85	=	7,2	„ 3	
Wasser	18,05	=	15,2	„ 6	
			100,0		

1717. Hetepozit. Auch dieses hierher zu stellende Mineral wurde von Allua u entdeckt. Es kommt in blättrigen Massen vor, welche sich leicht in der Richtung einer schiefen und geschobenen Säulen spalten lassen, deren einer Seitenkantenwinkel $100-101^{\circ}$ mißt. Grünlich grau von Farbe geht es an der Luft nach und nach in Violett über.

phosphorsaures Eisenoryd. (Phosphate de peroxide de fer.)

1718. Man bereitet es durch Fällen einer Eisenorydauflösung mittelst eines phosphorsauren Alkali's. Der Niederschlag ist weiß, im Wasser unlöslich und verändert beim Trocknen nicht; rothgeglüht verliert er sein Wasser und wird braun. In Säuren löst sich dieses Salz leicht auf; vor dem Löthrohre schmilzt es zu einer grauen Perle; starker Hitze aber verwandelt es sich, wenn es mit einem Flussmittel behandelt wird, in Phosphoreisen. Die Gegenwart dieses Salzes in den Eisenminern sieht man sehr ungerne, weil es sich im Hohofen leicht in Phosphoreisen verwandelt, und dieses mit dem Roheisen sich verbindet, welches beim Gießen dann ein kaltbrüchiges Eisen giebt.

Basisch phosphorsaures Eisenoryd erhält man durch Aetzigiren des neutralen Salzes mit Alkali; es stellt sich als ein rothes eisenorydhähnliches Pulver dar, welches durch Alkali nicht weiter verändert werden kann.

arseniksaures Eisenorydul. (Arséniate de protoxide de fer.)

1719. Es läßt sich dieses Salz durch doppelte Wählung darstellen und fällt dann aus der Flüssigkeit als weißes Pulver nieder, welches an der Luft schmutzig grün wird.

Man fand bei Graul in der Nähe von Schwarzenberg ein natives arseniksaures Eisenorydul mit Krystallwasser. Es kommt in kleinen octaedrischen Krystallen vor und erhielt den Namen Skorodit. Erhitzt man es in verschlossenen Gefäßgefäßen, so sublimirt sich arsenichte Säure oder Arsenik und es bleibt basisches arseniksaures Eisenoryd zurück. Das Oxydulsalz ist in Ammoniak etwas auflöslich, und bei Auflösung färbt sich an der Luft grün.

arseniksaures Eisenorydul-Dryd. (Arséniate de protoxide et de peroxide de fer.)

1720. Es ist ein ziemlich seltenes Mineral, welches häufiger theils in Würfeln vorkommt. Man fand es zu-

erst in Korkka und später in Brasilien. Dieses Mineral ähnlichkeit mit dem vorigen, ist aber anders gemischt, in es eine Verbindung von neutralem Drybulsalz mit zwei Theil arseniksaurem Eisenoryd ist. Das Verhältniß zwischen beiden Salzen ist veränderlich. In nachfolgenden Anal ist das Eisen zwar als Dryd bestimmt, allein es existirt im hin viel Drybul darin.

	Billarica (Brasilien.)	Boansa Provinz Popayan.	
Arsenikssäure	50,8	45,8	.
Eisenoryd	34,8	31,7	.
Bleioxyd	0,0	0,4	.
Kupferoryd	Spur	Spur	.
Ehonerde	0,6	2,6	.
Phosphorsaure	—	—	.
Nickelerde	—	5,0	.
Wasser	15,6	15,5	.
	101,7	101,1	

Arseniksaures Eisenoryd. (Arsoniate d peroxide de fer.)

1721. Es ist ein weißes unauflösliches Pulver, welches durch Erhitzen 17,68 Proz. Wasser verliert und wird. Beim anfangenden Glühen zeigt sich plötzlich Lichtentwicklung und das Salz wird dann blasser und f sich nur gelb. Es ist in Säuren und Ammoniak lös

man ein mehr basisches Salz, aus welchem man durch rechte Behandlung mit größern Mengen Alkali keine Säure weiter abscheiden kann. Im äußern sieht dieses dem durch ein Alkali gefällten Eisenoryd ähnlich. Erwärmt es, so zeigt sich dieselbe lebhafteste Feuerscheinung, unter ähnlichen Umständen am Eisenoryd, Chrom- u. s. w. wahrgenommen wird.

1722. In der Natur kommt ein basisch-arseniksaures als sogenannter Eisensinter vor, welches durch Zer- des Arsenikkieses entsteht, indem dieser sich in neu- arseniksaures Eisenorydul und in Schwefelsäure ver- st, in welcher ersteres anfangs aufgelöst ist, später sich bei fortschreitender Drydation in zwei Drittel arsenik- Eisenoryd verwandelt, und sich nun daraus absetzt. 3 Salz ist folgendermassen zusammengesetzt:

	Straucher. Laugier.	
Eisenoryd . . .	33,1	35
Manganoryd . . .	0,6	0
Arseniksäure . . .	26,0	20
Schwefelsäure . . .	10,0	14
Wasser	29,2	30
	98,9	99

1723. Alle arseniksauren Eisensalze können nur mittelst schwewasserstoffsauren Ammoniak zerlegt werden. Man kochet dieselben in kochender Salzsäure auf, wobei gewöhnlich Kieselerde oder Gangmasse zurückbleibt. Die Auflösung neutralisirt durch Ammoniak und nun mit schwefelwas- saurem Ammoniak zerlegt. Der erzeugte Niederschlag filtrirt und mit Wasser ausgesüßt, dem man etwas hy- onsaures Ammoniak zugesetzt hat, um dessen Drydation rhüten. Die filtrirte Flüssigkeit enthält nun Schwefel- it, welches durch Salzsäure gefällt und nach dem Fil- und Ausfüßen durch Königswasser zerlegt wird. Der 196 erhaltene Niederschlag wird mit Salzsäure zusam- ebracht, welche das Schwefeleisen und die Thonerde st; zurück bleibt dagegen das Schwefelblei und Schwe- sfer, welches man zur nähern Bestimmung mit Salpe- ure behandelt. Die Eisenauflösung wird durch Salpe-

terfäure vollkommen oxydirt, dann durch Ammoniak gelöst und der Niederschlag mit Alkali digerirt, um die Thonerde vom Eisenoxyd zu trennen.

Borsaures Eisen. (Borates de fer.)

1724. Das borsaure Eisenoxyd ist ein gelbliches und liches Pulver, das sich im Feuer braun färbt und zuletzt einem gelbbraunen Glas schmilzt. Das borsaure Drydul unauflöslich; man stellt es leicht aus schwefelsaurem Eisendul und Borax dar. Durch's Ausfüßen geht schon ziemlich Borsaure weg, da überhaupt diese Säure eine schwache Verwandtschaft zu den Eisenoxyden hat.

Kohlensaures Eisen. (Carbonates de fer.)

1725. Die Kohlensäure verbindet sich mit dem Eisenoxydul und bildet ein unlösliches Salz, welches häufig der Natur sich findet, so wie auch ein saures Salz, welches in vielen Mineralquellen vorkommt. Dagegen geht die Säure keine bleibende Verbindung mit dem Eisenoxyd an, denn solche, welche sich oft auf Augenblicke erzeugen, werden leicht schon durch Wasser zersezt. Lange hat man die Existenz ganz geläugnet, allein es scheint, daß kohlensaure Drydsalze mit viel überschüssiger Basis sich wirklich bilden können.

bildet sich nämlich ein basisches Salz, welches sich aber auch und nach doch zersetzt und nur reines Drydhydrat zurückläßt.

1727. Kohlensaures Eisenorydul. (Carbonate de peroxide de fer.) Mit dem Eisenorydul bildet die Kohlensäure eine ziemlich beständige Verbindung. Es ist dieselbe das Neutralsalz, welches man häufig in der Natur findet und bergmännisch gewinnt. Im reinen Zustand besteht es aus 1 At. Eisenorydul = 439,21 und 2 At. Kohlensäure = 75,53 oder in 100 Thl. aus 61,47 E. und 38,53 K.

Es hat ein ähnliches Rhomboeder wie der kohlensaure Kalk zur Grundform. Im reinen Wasser löst es sich nicht auf, dagegen im kohlensauren. Erhitzt man es in verschlossenen Gefäßen, so entbindet sich ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Kohlensäure und es bleibt schwarzes Eisenorydul zurück. In feuchter Luft verwandelt es sich in basisch kohlensaures Eisenoryd, indem es Sauerstoff aus der Luft anzieht, und viel Kohlensäure abgiebt.

Das krystallisirte kohlensaure Eisenorydul kommt meistens im Urgebirge vor. *) Gewöhnlich ist es mit kohlensaurem Magnesia, kohlensaurem Manganorydul und Kalk gemengt, ohne daß seine Krystallform dadurch verändert würde, da diese vier kohlensauren Salze sind isomorph. Es ist außerdem fast immer mit Quarz und Kalk mechanisch gemengt. Je nach der Beschaffenheit des beigemengten Minerals fügt man ein verschiedenes Flußmittel hinzu, und es ändert sich hiernach gewöhnlich die Behandlung im Großen. Enthält die Miner Magnesia in beträchtlicher Menge, so ist die Masse strengflüssig, vorzüglich wenn sie nicht manganhaltig ist, wodurch der Fluß immer befördert wird. Zuweilen kommt auch Zink im Spatheisenstein vor. Wir lassen hier einige Analysen folgen, welche einen Begriff von der Mischung dieser Minerals geben.

*) Es ist unter dem Namen Spatheisenstein (Eisenspath) bekannt; man bedient sich desselben vorzugsweise zur Gewinnung des Kohlenbleis. N. u. E.

	Harard.	Mutan.	Elegen.	Hantz.
Eisenoxydul . . .	42,8 . .	45,2 . .	50,7 . .	59,6
Eisenoxyd . . .	— . .	0,6 . .	7,6 . .	1,9
Kalk	— . .	— . .	0,4 . .	0,2
Magnesia . . .	15,4 . .	12,2 . .	1,5 . .	0,1
Kohlensäure . .	41,8 . .	40,4 . .	38,9 . .	38,0
	100,0	98,4	99,1	99,8

Die Analyse ist leicht; man glüht das Mineral u löst es in Säuren auf, woraus man die einzelnen Bestan theile nach und nach fället.

1728. Nicht selten hat der Spath Eisenstein durch Luft schon eine Veränderung erlitten, indem er seine Kohl säure verloren und in eine mürbe schwarzbraune Eisenor masse verwandelt worden; in diesem Zustand ist er da viel leichtflüssiger. In der Dauphyné heißt er dann Wei eisen erz (mine douce). Aus nachfolgenden Analysen ersichtlich, daß er größtentheils aus gewöhnlichem Eisenor hydrat besteht.

	Steiermark.	Harard.	Ande.
Eisenoxyd	78,5 . .	79,6 . .	82,7
Manganoxyd	2,0 . .	3,5 . .	3,6
Kohlensaurer Baryt . .	4,5 . .	1,4 . .	0,0
„ Kalk	5,0 . .	0,0 . .	1,2
Kieselerde	0,8 . .	4,8 . .	3,2
Wasser	9,2 . .	10,7 . .	9,3
	100,0	100,0	100,0

Der Spath Eisenstein kommt immer in Gängen od

gen Bruch und kommt gewöhnlich in isolirten nierenförmigen Knollen und kleinen Trümmern im Kohlengebirge vor. Ein bedeutendes specif. Gew. ist fast das einzige charakteristische Merkmal, wodurch man es von dem die Kohlen bedeckenden Schieferthon unterscheiden kann. Zuweilen geht in Thon oder Sandstein über, welcher kohlensaures Eisenoxydul enthält, weshalb auch der Eisengehalt sehr verschieden ist. Es giebt dergleichen Eisensteine, welche 30 Proz. Eisen enthalten, allein bei einem Gehalt von 24 Proz. können sie noch mit Vortheil verschmolzen werden.

Das kohlensaure Eisen kommt zwar in allen Kohlenflözen vor, allein nicht immer in solcher Menge, daß es ausgebeutet zu werden verdient. Das so reiche Kohlenflöz zu Newcastle liefert z. B. nur sehr wenig von diesem Mineral, während das Steinkohlen führende Becken von Northumberland, welches kaum eine Meile im Durchmesser hat, täglich Hohöfen mit Eisensteinen reichlich versieht.

Lange Zeit glaubte man dieses Eisenvorkommen in den Kohlenflözen sey ein ausschließliches Eigenthum Englands und einiger Punkte Deutschlands, bis endlich Berthier und Gallois zeigten, daß auch die Kohlengruben in Frankreich diese kostbaren Niederlagen aufzuweisen hatten. *) Gallois fand bedeutende Massen dieses Minerals an mehreren Orten; Berthier untersuchte deren Gehalt und Courmelles und Tournelle stellten im Großen erfolgreiche Versuche damit an.

Meistens enthalten die Kohlenflöze das Eisen als kohlensaures Oxydul, es findet sich aber auch als Eisenoxydhydrat darin. Das erstere ist gewöhnlich ein Gemenge von kohlensaurem Eisenoxydul, Manganoxydul, Magnesia und Thon nebst Thon und Sand und immer auch etwas Bitumen oder Kohle. Man fand darin zuweilen phosphorsaures Eisen, welches die Bildung des kaltbrüchigen Eisens veranlaßt. Auch Schwefelkies ist es häufig gemengt, welcher aber schwer von zu sondern ist. Die vier kohlensauren Salze sind innig mit einander verbunden, während der Thon und Sand nur

*) Annales des mines T. III. pag. 517 et T. IV. pag. 345.

mechanisch eingemengt sind und leicht darin erkannt werden. Dieser gemengte Zustand giebt ihm ein eigenthümlichessehen, wodurch es leicht von dem Eisenspath des Ur-Übergangsgebirges sich unterscheiden läßt.

1730. Dieses thonige kohlenfaure Eisen bildet oft Gemengtheil des Kohlen sandsteins, der dann schwerer härter als der gewöhnliche ist. Sein spez. Gew. v. zwischen 2,7 bis 3. Er besteht aus Quarz, kohlenfa Kalk, Eisen und Glimmer. Durch Glühen nimmt er ziegelrothe Farbe an, die um so dunkler erscheint, je eisiger er ist. Schmelzt man diesen Sandstein in einen Kohlen gefütterten Ziegel mit einem Drittel oder 2/3 kohlenfauren Kalks, so erhält man an 8 bis 22 Proz. eisen. Folgende Analysen wurden von Berthier mit 6 steinen aus den Kohlen gruben von Rive-de-Viel gestellt.

		Dichtigkeit = 2,08 desgl. = 3,75	
Kohlenfaures Eisenorydul . . .		49,2	21,9
" " Mangan . . .		2,4	0,4
" " Kalk		3,7	13,3
Wasser und Bitumen . . .		11,5	9,2
Thon	{ Kiesel Erde	27,5	47,1
	{ Thonerde	6,2	6,3
		100,5	98,2

Die Stellen wo der Sandstein zu Tage aussteht

	Grauer feiler Kern spec. Gew. 2,8.	Elbe Schalen, welche diesen einschließen spec. Gew. 2,65
Eisenoryd	40,0	36,0
Manganoryd	1,5	1,4
Magnesia	3,0	3,6
Verlust durch Glühen 14,6		9,1
Kieselerde	35,7	44,4
Thonerde	5,5	4,4
	100,3	100,9

Auch Spuren von Phosphorsäure wurden darin gefunden.

1731. Weit häufiger kommt das kohlensaure Eisen der Steinkohlenformation in derber Form vor, und dann findet man es in fortlaufenden Trümmern oder in nierenförmigen Massen, welche im Schieferthon zerstreut liegen und gewöhnlich parallel mit der Hauptstreichungslinie des Gebirgs entweder über oder unter den Kohlschichten fortsetzen. Das dicke Mineral wiegt 3,0 bis 3,4 oder 3,5. Es ist hellgrau, rauchgrau, bläulich oder bräunlich von Farbe. An der Luft färbt es sich dunkler und angehaucht riecht es thonig. Im Feuer wird es dunkelroth. Berthier analysirte davon mehrere Varietäten, von denen hier einige folgen:

	Braße	Find	Find
	spec. Gew. 3,01	spec. Gew. 3,0	spec. Gew. 3,52
Kohlensaures Eisen	52,0	55,3	50,0
" " Mangan	0,4	2,2	1,6
" " Kalk	0,0	11,0	0,5
" " Magnesia	3,8	4,0	2,0
Wasser und Bitumen	6,2	2,1	1,3
Kieselerde	26,5	25,0	12,8
Thonerde	11,8	0,9	1,8
	100,7	100,5	100,0

Nicht selten enthalten diese Eisenminerale Steinkohle und zwar 10—12 Proz. Sie sind dann schwarz und glänzend, aber ihr feines Korn, ihre Dichtigkeit und das Verhalten im Feuer lassen sie leicht erkennen. Auf gleiche Weise verhalten sich diejenigen Minerale, welche sich an der Stelle ehemahliger Gewächse gebildet, und deren Form angenommen haben. Sie haben ungefähr denselben Eisengehalt und liefern im Durchschnitt 20—30 Proz. Eisen. In der Eisen-

grube von Craut bei Saint-Etienne findet sich ein Eisenstein dieser Art, der 6 Proz. Phosphorsäure enthält und ein so sehr phosphorhaltiges Eisen liefert, daß es sich im Mörtel zu Pulver zerstoßen läßt. Man hat 7 Proz. Phosphor darin gefunden. Wenige Eisensteine zeigten einen so starken Phosphorgehalt. *)

Kieselsaures Eisen. (Silicates de fer.)

1732. Es giebt viele Abänderungen des natürlichen kiesel-sauren Eisens, allein diese bilden dann mit andern Silikaten zusammengesetzte Mineralien. Man kann die eigentlichen Silikate leicht von den aus Eisen und Thon bestehenden Gemengen unterscheiden. Die mit Eisenoryd chemisch verbundene Kiesel-erde sondert sich bei Behandlung mit Säuren als Gallerte ab; der mit Eisenoryd gemengte Thon bildet dagegen keine gallertförmige Kiesel-erde, sondern dieser scheidet sich als Pulver ab, wenn man das Eisenoryd durch Säuren auflöst.

Es existiren in der Natur mehrere Varietäten kiesel-sauren Eisens, die auch künstlich dargestellt werden können, aber eigentliche Eisenorydsilikate kommen wenige vor. Diese Erscheinung ist leicht erklärlich: das Eisenoryd ist eine schwache Basis, welche ihren Sauerstoff abgeben kann, um in Drydul überzugehen, wenn man sie bei Anwesenheit einer feuerbeständigen Säure erhitzt. Es zeigt sich diese Erscheinung

wenn man Eisenorydsilikat stark glüht; es verwandelt sich dann immer in kieselsaures Drydul.

Die basischen Eisenorydsilikate sind immer magnetisch; die sauren Salze dieser Art dagegen besitzen diese Eigenschaft entweder gar nicht oder nur in ganz schwachem Grade. An Eisenorydsilikaten zeigt sich nie magnetisches Verhalten.

Gewöhnlich wirkt die Kohle nicht auf die Eisensilikate, oder höchstens werden sie nur in neutrale Drydulsalze verwandelt.

1753. Eisenschlacken. Bei der Reduktion der Eisensteine im Hohofen werden leichtflüssige Schlacken erzeugt, welche viel kieselsaures Eisenorydul enthalten. Man unterscheidet zweierlei Schlackenarten: erstens Gaarschlacken oder solche, welche basischer Natur sind (*Scories douces*) und zweitens Rohschlacken oder saure Silikate (*Scories crues*). Die Ersteren können Sauerstoff an den Kohlenstoff des Roheisens abgeben und befördern das Frischen desselben. *) Die Rohschlacken dagegen erleichtern die theilweise Drydation des Eisens auf eine sehr nachtheilige Weise durch das Streben sich in neutrale Silikate zu verwandeln. Eine neutrale Silikat aber wirkt weder auf das Eisen noch auf die Kohle des Roheisens ein.

Die Rohschlacken erzeugen sich anfangs beim Frischen, die Gaarschlacken gegen das Ende dieses Prozesses. Wir lassen hier einige Analysen von Rohschlacken folgen:

	Stechb.	Dar.	Rybnitz.
Kieselerde . . .	38,5 . .	33,0 . .	28,0
Eisenorydul . . .	44,5 . .	62,2 . .	61,2
Manganorydul . .	11,0 . .	1,3 . .	6,7
Magnesia . . .	0,0 . .	1,9 . .	2,4
Kalk	3,1 . .	0,0 . .	0,9
Thonerde . . .	3,1 . .	1,5 . .	0,2
Kali	— . .	0,2 . .	Spur
	100,2	100,1	99,4

Die Schlacken von Rybnitz bieten ein Beispiel von gewöhnlichen Rohschlacken dar, indem die Sauerstoffmenge der Kieselerde ungefähr dem Sauerstoffgehalt der Basen gleich

*) Auf diese Eigenschaft gründet sich die Anwendung der Gaarschlacke als Zuschlag beim Frischen. H. u. E.

ist. In denen von Dar und Skebo verhält sich die Sauerstoffmenge der Kiesel-erde und der Basen wie in einem Aenderthalsilikat.

Folgende Analysen sind von Gaarschlacken:

	Fratteska.	Rebuid.	Guerriga.
Kiesel-erde . . .	16,4 . . .	11,1 . . .	8,8
Eisenorydul . . .	79,0 . . .	84,3 . . .	84,0
Manganorydul . . .	0,6 . . .	2,8 . . .	2,5
Magnesia . . .	— . . .	1,0 . . .	1,0
Kalk	3,0 . . .	0,1 . . .	2,2
Thonerde	1,2 . . .	0,1 . . .	2,0
	100,2	99,4	100,5

Diese drei Schlacken entsprechen ungefähr Halb- und Viertel-Silikaten. Es ist übrigens klar, daß die Schlacken Gemische verschiedener Silikate sind, allein sie besitzen ein großes Streben zu krystallisiren und bilden dann Verbindungen, welche in bestimmten Verhältnissen zusammenge-
setzt sind. Mitscherlich analysirte Schlackenthrystalle, welche sich zuweilen in Frischschlacken während ihres Erkal-
tens bilden und fand

Kiesel-erde . . .	31,16	1 Mt. Kiesel-erde . . .	192 . . .	30,5
Eisenorydul . . .	67,24	1 Mt. Drydul . . .	439 . . .	69,5
Magnesia . . .	0,65		631	100,0
	99,05			

mithin war diese Schlacke ein neutrales Eisensilikat. *)

*) Außer in den Schlacken kommt das kieselhaltige Eisenorydul noch im Bohrerz

1784. Rontronit. Dieses Mineral ist ein doppelt kiesel saures Eisenoryd nebst etwas doppeltkiesel saurer Magnesia und Kalk. Panone entdeckte es im Dordogne departement, Bezirk Rontron. Es findet sich in den dortigen Braunsteingruben in nierenförmigen Knollen, die gewöhnlich kaum faustgroß sind. Diese Nieren zerfallen leicht in kleinere unregelmäßige Stücke, welche mit einem Überzug von Manganüberoryd versehen sind.

Der Rontronit ist dicht, strohgelb, zuweilen ins Grünliche spielend. Der Bruch ist uneben und matt; es ist undurchsichtig, fettig anzufühlen und hat Thonkonsistenz. Vom Nagel wird er leicht geritzt, allein durch Reiben mit einem harten Körper nimmt er doch eine schöne Politur an. Er ist nicht magnetisch, wird es aber durch Glühen, indem das Dryd durch Einwirkung der Kiesel erde zum Theil in Drydul übergeht. Von der Salzsäure wird der Rontronit nicht angegriffen. Er enthält: *)

Kiesel erde	44,0	Sauerstoff 22,6	} 11,4
Eisenoryd	29,0	" 8,9	
Thonerde	3,6	" 1,7	
Magnesia	2,1	" 0,8	
Wasser	18,7	" 16,8	
Thon	1,2		
	<hr/> 99,6		

Nach im Sphärosiderit und Raseneisenstein befindet sich zuweilen kiesel saures Eisenorydul. N. u. E.

- *) Hierher gehört der sogenannte Sphärosiderit, welchen die Hrn. Hösch in Lendersdorf bei Düren verschmelzen. Dieser Eisenstein, theils von braunrother, theils aber auch von gelblichweißer Farbe kommt im bunten rothen Sandstein knollenförmig mit Letten unweit der Hütte vor und enthält: (S. Johns Schriften VI, pag. 299) 1te Varietät 52,5 Eisenoryd, 12,5 Kiesel erde, 3,5 Thonerde, 3,75 Manganoryd, 1 Kalkerde und 26 Wasser. Die 2te Varietät 37 Eisenoryd, 26,5 Kiesel erde, 6,5 Thonerde, 3,75 Manganoryd 1 Kalkerde und 22 Wasser.

In der Gegend von Suhl wird ein Granateisenstein verschmolzen, welcher aus 26,9 Eisenoryd, 37,4 Kiesel erde, 33,2 Kalkerde und 2,5 Manganoryd besteht. (S. Karstens Metallurgie Bd. 4) Er giebt sehr gutes Eisen.

Außerdem kommt das Eisenoryd als Drittel-Silikat verbunden mit Drittel kiesel saurem Drydul und Drittel kiesel saurer Magnesia und Thonerde

1735. Kieselsaures Eisenoryd. Nach v. Kobell ist das Eisensilikat von Bodenmais (Thraulit) ein neutrales kieselsaures Eisenoryd und enthält nach seiner Analyse

Kieselerde	. . .	31,3	=	16,2	Sauerstoff
Eisenoryd	. . .	50,9	=	15,6	"
Wasser	. . .	19,1	=	16,9	"
				101,3	

Analyse eisenhaltiger Körper.

1736. Da die Eisenoryde in der Natur so häufig und in so mancherlei Verbindungen, entweder als wesentlicher Bestandtheil oder nur als zufällige Beimengung vorkommen, so halten wir es für sehr nöthig, diesen Gegenstand ziemlich ausführlich abzuhandeln.

Das Eisen wird in den Analysen behufs genauer quantitativer Bestimmung stets als Oryd abgeschieden, weil dieses bei mäßigem Ausglühen unverändert bleibt. Sollte zufällig durch kohlige Stoffe ein Theil desselben zu Drydul reducirt werden, so bemerkt man dieß leicht an der schwarzen Farbe und der retractorisch magnetischen Eigenschaft des abgeschiedenen Drydes. Um es in diesem Falle wieder vollkommen zu oxydiren, läßt man nur einige Tropfen Salpetersäure darauf fallen und glüht ihn dann wiederholt.

Das Eisenoryd ist leicht in Salzsäure und Königswas-

Eisenorydes durch Alkalien verhindern. Hat man daher eine sehr zusammengesetzte, organische Stoffe enthaltende Substanz zu analysiren, so muß man stets einen Theil derselben einäschern, um über die Gegenwart des Eisens entscheiden zu können.

Man zieht gewöhnlich zur Fällung des Eisenorydes das Ammoniak den andern Alkalien vor; auch das kohlensaure Ammoniak wird zuweilen hierzu angewendet. Das Natron und Kali oder deren kohlensaure Salze lassen sich in manchen Fällen sehr zweckmäßig zur Scheidung des Eisenorydes gebrauchen, allein zu Analysen selbst eignen sie sich wenig. Wenn sich Verbindungen aus Eisenoryd und diesen Alkalien bilden, so lassen sich diese durch Glühen nicht zerstören, wie dieß im Gegentheil beim Ammoniak der Fall ist.

1737. Aus diesen vorläufigen Bemerkungen läßt sich abnehmen, welchen Weg man in den besondern Fällen der Analyse einzuschlagen hat.

Die Eisenoryde werden gewöhnlich mit Wasserstoff behandelt, um sie zu reduziren. Welche Methode man zur genauen Scheidung des Dryduls vom Dryde anwendet, ist schon oben gezeigt worden. Wenn die Chloride, Bromide und Jodide des Eisens im Wasser löslich sind, so werden sie gerade, wie auflöslliche Eisensalze behandelt. Sind sie einem Drydsalze entsprechend zusammengesetzt, so werden sie durch Ammoniak gefällt. Man erhält dann Eisenorydhydrat, welches filtrirt, ausgesüßt und nachher im Platintiegel gegläht wird. Die filtrirte Flüssigkeit wird dann konzentriert und mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen. Aus dem erzeugten Chlor-, Jod- und Brom-Silber läßt sich dann das Gewicht des Chlors, Jods und Broms bestimmen.

Entsprechen diese Verbindungen dem Eisenorydul, so fällt man durch hydrothionsaures Ammoniak und löst dann dann das erhaltene Schwefeleisen wieder in Salpetersäure auf, oder verwandelt es sogleich durch heftiges Glühen in Dryd. Das erstere Verfahren ist jedoch vorzuziehen, indem man das aufgelöste Dryd sodann durch Ammoniak wie in den vorerwähnten Fällen präzipitirt.

1738. Die verschiedenen Arten von Schwefeleisen lassen sich sehr leicht zerlegen. Diejenigen, welche von verdünnter Schwefelsäure angegriffen werden, erzeugen zugleich entweder reinen oder mit Wasserstoff gemengten Schwefelwasserstoff. Man prüft das erhaltene Gas mit Alkali und kann aus seiner Zusammensetzung das Schwefeleisen berechnen. Wird dagegen das Schwefeleisen durch verdünnte Schwefelsäure nicht angegriffen, so behandelt man es mit Königswasser wie früher beim Schwefelkies erwähnt worden.

Ist das Eisen mit den verschiedenen Säuren des Schwefels verbunden, so muß man diese Verbindungen in auflöslliche Salze und die Säure selbst in vollkommne Schwefelsäure verwandeln. Dann sorgt man nur dafür, daß das Eisen durch Salpetersäure ins Maximum der Drydation gebracht wird und fället dann durch Ammoniak, während man die Schwefelsäure durch ein Barytsalz niederschlägt.

Hat man ein unlösliches basisches Eisenorydsalz, so kocht man es mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, filtrirt und glüht den Rückstand, der nun reines Eisenoryd ist.

Hat man es mit schwefelsauren oder unterschwefelsauren Eisensalzen zu thun, so verwandelt man durch hineingeleitetes Chlor das Eisen in Dryd und die Säure in Schwefelsäure. Das Chlor reagirt nicht nur auf auflöslliche Salze, sondern auch auf solche, welche im Wasser bloß aufgeschlämmt sind. Man fället dann durch Ammoniak und

Stoffe leicht von einander geschieden werden. Das zu analysirende Salz wird mit überschüssigem hydrothionsaurem Ammoniak einen Tag lang zusammengelassen; hierauf filtrirt man und süßt den Niederschlag mit Wasser aus, welches etwas schwefelwasserstoffsaures Ammoniak enthält. Das erhaltene Schwefeleisen wird nun im Königswasser aufgelöst. Hat man ein arseniksaures Salz also behandelt, so fällt man das noch aufgelöste Schwefelarsenik durch Salzsäure und zerlegt es nun wie gewöhnlich. Hat man es dagegen mit einem phosphorsauren Salz zu thun, so versetzt man die vom Schwefeleisen abfiltrirte Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu zerstören. Die Flüssigkeit wird dann durch essigsaures Blei niedergeschlagen, *) wodurch unauflösliches phosphorsaures Blei zu Boden fällt.

Mittelsst kochender Salpetersäure oder Königswasser verwandelt man außerdem das Phosphoreisen, Arsenikeisen, die phosphorichsauren, unterphosphorichsauren und arsenichsauren Eisensalze, in phosphorsaures oder arsenichsaures Eisenerz.

17-40. Bereits oben wurde das Nöthige über die Analyse des Kohleneisens gesagt; wir verweisen also darauf. Foreisen, so wie borsaure Eisensalze sind leicht zu analysiren, man darf nur das bei Siliciumeisen und kieselisaurem Eisen übliche Verfahren anwenden. **) Die Verbindungen des Kiefels mit Eisen müssen behufs der Analyse in Kieselrde und Eisenerz verwandelt werden. Man behandelt sie zu dem Ende mit Salpetersäure oder Königswasser. Der unauflösliche

*) Als wesentlich muß hierbei bemerkt werden, daß die Flüssigkeit vollkommen neutral seyn muß, ehe man mit Bleisalz fällt. Ware noch Säureüberschuß da, so konnte leicht der Niederschlag zum Theil sich wieder darin auflösen. Man neutralisirt also zuvor mit Ammoniak. A. u. G.

**) Die Borsaure kann zwar leicht durch stärkere Säuren gleich der Kieselrde aus ihren Verbindungen geschieden werden, allein sie ist nicht gleich dieser im Wasser unauflöslich, weshalb ihre genaue quantitative Bestimmung große Schwierigkeiten darbietet. Wir müssen in dieser Hinsicht am Rose's trefflichen Handbuch der analytischen Chemie, Berlin 1831, verweisen, welches dem mit Analysen sich befaßenden ansehnlichen Chemiker unentbehrlich ist.

Rückstand wird dann gerade wie ein durch Säuren angreifbares kieselbares Salz analysirt.

1741. Die Eisensilikate werden zum Behufe der Analyse in zwei Klassen eingetheilt, nämlich in Silikate, welche durch Säuren angegriffen werden, und in solche, welche entweder durch diese nur unvollkommen oder gar nicht zerlegt werden. Wir handeln erstere zuvörderst ab.

Die durch Säuren angreifbaren Silikate werden zuerst mit kochender Salzsäure behandelt, und sollte das Eisen als Drydul darin vorhanden seyn, so wendet man kochendes Königswasser an. Hierauf wird die Auflösung zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, um die durchs Abdampfen erzeugten basischen Salze wieder in neutrale, auflösbare zu verwandeln und dann nach einigen Stunden mit Wasser verdünnt und filtrirt. Die Kiesel Erde bleibt nun rein auf dem Filter. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, wodurch das Eisenoxyd niederschlägt und dann getrocknet und gewogen, auf Drydul berechnet werden kann, da es als solches in der Verbindung existirte.

Werden die Silikate durch Säuren nicht angegriffen, so schmelzt man sie mit dem fünf bis sechsfachen Gewichte kohlenfauren Natrons. Die geschmolzene Masse wird hierauf mit Salzsäure im Ueberschuß versetzt und zur Trockne abgedampft. Die trockne rückständige Masse wird hierauf

irungen zu thun hat, nur diese Metalle durch Königs-
 ser oxydiren. Hat man schon Dryde oder deren kohlen-
 re Salze, so löst man sie ebenfalls in Königswasser auf.
 mcht es sich um Salzaufösungen, so kann man sogleich
 : Analyse schreiten. Man verbünnt dann die Flüssigkeit
 : Wasser, gießt überschüssiges doppeltkohlen-saures Ammo-
 ial dazu und filtrirt dann das gefällte Eisenoxydhydrat.
 Der Kali, Natron oder Lithion mit dem Eisen verbunden,
 : gießt man zur filtrirten Auflösung Schwefelsäure bis zur
 men Reaction, dampft zur Trockne ab und glüht den Rück-
 und roth. Die Dryde bleiben nun als schwefelsaure Salze
 rück und können aus deren Gewicht leicht berechnet werden.

Hätte man Barium, Strontium oder Calcium zu be-
 kennen, so ist die Operation noch einfacher. Ist das Eisen
 geschieden, so neutralisirt man die Flüssigkeit genau und
 ist ein schwefelsaures Salz hinzu, wenn Baryt vorhanden
 , ein kohlen-saures Alkali, wenn Strontian zugegen, ein
 -saures Salz aber, wenn Kalk in der Auflösung sich be-
 det. Der erzeugte schwefelsaure Baryt wird geglüht und
 wogen. Der oxalsaure Kalk muß auch geglüht werden
 und wird dann durch Schwefelsäure in Gyps verwandelt
 und als solcher quantitativ bestimmt. Mit dem kohlen-sauren
 Strontian verfährt man auf gleiche Weise.

1743. Von den Metallen der zweiten Abtheilung kommt
 Aluminium am häufigsten mit dem Eisen vor. Zuwei-
 e cristirt es auch im Stahl, wie oben angezeigt worden;
 kein vorzüglich als Dryde bilden beide Metalle mannig-
 fache und wichtige Verbindungen. Die Eisenminern ent-
 decken gewöhnlich auch Thonerde. Die Trennung beider
 Körper ist leicht durch Alkali zu bewerkstelligen, welches
 Thonerde auflöst, während es das Eisenoryd zurückläßt.
 Trennungen von Eisen und Aluminium müssen in Königs-
 ser aufgelöst werden. Ebenso oder mit Salzsäure wer-
 die Dryde behandelt, wenn sie darin auflöslich sind.
 In letzterem nicht der Fall, so glüht man den Körper mit
 4 bis 5fachen Menge kohlen-sauren Natrons und löst
 die geschmolzene Masse in Salzsäure auf.

In diesem Falle hat man sodann Eisenchlorid und Chl aluminium, welche man durch überschüssig zugesetztes Ammoniak niederschlägt. Die gefällte Thonerde und das Eisenoxyd werden filtrirt, sorgfältig ausgesüßt und dann noch sehr vorsichtig vom Filter abgenommen und mit Alkali gelöst, wodurch die Thonerde aufgelöst wird. Man läßt das Eisenoxyd sich absetzen und gießt dann die klare Flüssigkeit ab. Nun wird der Rückstand mit Wasser verdünnt, das Eisenoxyd auf ein Filter gebracht und ausgesüßt. Die thonerdehaltige Flüssigkeit übersättigt man mit Salzsäure und fällt sie dann mit Ammoniak. Die präzipitirte Thonerde man auf ein Filter gebracht, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

1744. Aus den beschriebenen verschiedenen Verfahrensarten läßt sich die Methode abnehmen, welche man bei der Analyse eisenhaltiger Mineralien zu befolgen hat, wo diese nämlich aus Eisenoxyd, Kiesel Erde, Thonerde, Kalk und Magnesia bestehen, wie dieß gewöhnlich der Fall ist. Wenn die Mineralien schon durch Säuren angegriffen, so laßt man sie mit Essigsäure kochen und dann zur Trockne abdestilliren. Der Rückstand wird wieder in Wasser aufgelöst; die Auflösung enthält dann essigsauren Kalk und Magnesia. Der Kalk wird durch oxalsaures Ammoniak und die Magnesia durch Kali gefällt.

Die hier beschriebene analytische Methode ist besonders lehrend hinsichtlich der Natur der Verbindungen, in welchen die verschiedenen Substanzen vorkommen; will man aber die Bestandtheile quantitativ möglichst scharf bestimmen, so ist es einfacher folgenden Weg einzuschlagen.

1745. Das Mineral wird fein pulverisirt, dann mit der fünf bis sechsfachen Menge kohlsauren Natrons gesetzt und eine Stunde lang in einem Platintiegel tüchtig geglüht. Die geglühte Masse wird hierauf mit Wasser aufgewaschen und mit reiner Salzsäure verfest. Die Masse kocht auf und so bald diese Erscheinung aufhört, fügt man die Säure hinzu. Nachdem die Auflösung beendigt ist, hält man den Tiegel und Deckel sauber ab und dampft die reinigte Flüssigkeit zur Trockne ab. Gegen das Ende der Operation muß man beständig rühren, um das Emporschleusen der dicken Masse durch die sich bildenden Dämpfe zu verhindern, wodurch leicht ein Verlust entstehen könnte. Die Hamerffchaale wird nun vom Feuer genommen und mit kalter Salzsäure übergossen, die man einige Stunden lang hierauf einwirken läßt.

Hierauf wird die Masse mit Wasser verdünnt und filtrirt. Die Kiesel Erde bleibt nun auf dem Filter, wird ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Man kann das Filter mit Wasser trennen und dann dessen Asche, die vorher schon durch Wäscherungsversuche mit gleich großen Filtern quantitativ abgemittelt seyn muß, vom Gewicht der Kiesel Erde abziehen.

Die von der Kiesel Erde abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Ammoniak oder besser noch durch doppeltkohlen saures Ammoniak gefällt, um die Alaunerde und das Eisenoryd darabzuscheiden, welche beiden dann wiederum durch Ammoniak gebrannt werden. Enthielte die Minerale auch Mangan, so fände man dieß beim Eisenoryd, und es müßte in diesem Falle das Gemenge durch ein weiter unten angegebenen Verfahren geschieden werden.

Die nach dem Fällen des Eisenorydes erhaltene Flüssigkeit enthält nun Ammoniak oder doppeltkohlen saures Ammoniak im Ueberschuß. Man neutralisirt durch Salpetersäure.

säure und fället den Kalk durch oxalsaures Ammoniak. Z gefällte oxalsäure Kalk wird filtrirt.

Die durchgelaufene Flüssigkeit wird mit etwas Ammoniak versetzt und nun durch phosphorsaures Natron I Magnesia niedergeschlagen. Der aus phosphorsaurer Magnesia und Ammoniak bestehende Niederschlag wird viel filtrirt, getrocknet und geglüht.

Will man mit äußerster Genauigkeit arbeiten, so man die verschiedenen Niederschläge auf Kiesel Erde prüfen, welche, obgleich sehr wenig löslich, doch zuweilen namhafter Menge im Wasser bleibt und dann die verschiedenen Niederschläge begleitet. Diese Kieselerde Mengen sind doch gewöhnlich so unbedeutend, daß sie bei den Analysen ganz übersehen werden dürfen, ohne dadurch einen bedeutenden Fehler zu begehen.

1746. Kommt das Eisen mit Mangan verbunden vor, so oxydirt man die Legirung und hat nun ein Gemenge von den Salzen beider Metalle. Enthält eine Eisenminer Mangan, so läßt sich dieß schon beim Glühen mit Alkalien erkennen, denn die geglühte Masse erscheint dann grün, indem sich ein mangansaures Salz gebildet hat. Wird dieselbe Salzsäure aufgelöst, so nimmt sie eine rosenrothe Farbe an. Beide Erscheinungen verkünden die Anwesenheit des Mangans.

Man kennt verschiedene Verfahrensarten, um d

tralisationspunkt eingetreten ist. Nach einiger Zeit trübt die Flüssigkeit und das Eisenoryd fällt als Hydrat nieder.

Man beschleunigt die Fällung, wenn man die Flüssigkeit kocht.

Noch hat man den Vorgang bei dieser sonderbaren Reaction nicht genauer untersucht. Die gesättigte Flüssigkeit ist klar, behält ihre Durchsichtigkeit und nichts desto weniger setzt sich endlich alles Eisen ab. Sollte sich hierbei für kurze Zeit ein doppeltkohlensaures Salz bilden, welches seine Kohlensäure nachher abgäbe, oder bildet sich etwa ein basisches Weisssalz, welches auflöslich ist und sich gleich dem Eisen mit überschüssiger Basis von selbst zersetzt? Wir wissen darauf jetzt noch keine befriedigende Antwort zu geben. Das Verfahren selbst aber ist wenigstens ganz genau.

Zu bemerken ist hierbei noch, daß, wenn die flüssigen Säuren z. B. Phosphor- oder Arseniksäure entstehen, der Niederschlag ein im Feuer unzersetzbares basisches seyn würde. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der diese Weise erzeugte Niederschlag gewöhnlich ein basisches Salz ist, allein wenn die Säure nicht feuerbeständig so schadet es nichts, indem sie durch Glühen verjagt werden kann. Ist aber die Phosphorsäure oder Arseniksäure vorhanden, so muß man den erhaltenen Niederschlag auf geeignete Weise zerlegen.

1747. Berthier scheidet beide Metalle nach der von Wassaert erfundenen Methode. Diese gründet sich auf die Eigenschaft gewisser essigsaurer Salze sich beim Abdampfen zu zersetzen. Das essigsaure Eisenoryd gehört hierher, worin das essigsaure Manganorydul sich, ohne zersetzt zu werden, abdampfen läßt. Sind beide Metalle in Salzsäure gelöst und die Auflösung zum Kochen gebracht, so bringt man durch Salpetersäure das Eisen ins Maximum der Oxidation. Beide Dryde werden sodann durch kohlensaures Ammonium gefällt; der Niederschlag wird ausgefüßt in Essigsäure aufgelöst und die erhaltene Auflösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird nun mit Wasser behandelt, welcher das essigsaure Manganorydul auflöst und das Eisenoryd ungelöst zurückläßt.

Zuweilen ist bei der ersten Behandlung die Trennung nicht vollständig, dann dampft man die Auflösung zum zweitenmal ab und nimmt den Rückstand wieder in Wasser auf. Sollten auch jetzt noch Spuren von Eisen in der Auflösung vorhanden seyn, so wendet man folgendes Verfahren an.

1748. Dieses gründet sich auf die Eigenschaft der Eisenorydsalze, durch benzoe- oder bernsteinsaures Ammoniak gefällt zu werden, während die Mangansalze aufgelöst bleiben. Man gießt deshalb in die vollkommene neutrale Auflösung beider bernsteinsaures oder benzoesaures Ammoniak, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht, der bernstein- oder benzoesaures Eisenoryd ist. Alles Mangan bleibt dagegen in der Flüssigkeit.

Dieses Verfahren ist unstreitig das genaueste von allen. Man zieht das bernsteinsaure Salz gewöhnlich dem benzoesauren vor; damit aber dieses Verfahren gelinge, müssen die Auflösungen ganz neutral seyn, denn das bernsteinsaure und benzoesaure Eisen löst sich in Säuren leicht auf. Aus diesem Grunde und um das theure benzoesaure Salz zu sparen, fängt man gewöhnlich damit an, Ammoniak tropfenweise unter beständigem Umrühren so lange zuzugeben, bis die ersten Flocken von niedergeschlagenem Eisen erscheinen. Das Eisenoryd als die schwächere von beiden Basen wird zuerst gefällt und kann selbst durch Ammoniak größtentheils niedergeschlagen werden, ehe man das bernsteinsaure Salz hinzum

1, so ist die erstere der oben beschriebenen Methoden die einzig ausführbare. In geübten Händen gewährt sie genaue analytische Resultate. Auf jeden Fall aber muß man nach der Sonderung des Eisens das Mangan durch hydrothionisches Ammoniak fällen. Das niedergeschlagene hydratische sulphurid wird ausgesüßt, sorgfältig geglüht und das zurückbleibende Dryd-Drybul gewogen.

1749. Der Eisengehalt der Eisenminern kann behufs chemisch-männischer Zwecke auch auf trockenem Wege quantitativ bestimmt werden; man nennt diese Operation Probiren. Ein Beispiel mag genügen, um die hierbei zu befolgende Methode im Allgemeinen kennen zu lehren. Nehmen wir an, man habe ein Mineral, welches aus Kieselerde, Kalkerde und Kalk in solchem Verhältniß zusammengesetzt ist, daß sie ein schmelzbares Gemisch bilden, so wird die Masse in der geeigneten Temperatur schmelzen, ohne daß sich Eisenoxyd in die Mischung einget. Dieses wird im Gegentheil, wenn man die Operation in einem mit Kohlen gefüllten Tiegel vornimmt, reduziert und bildet Roheisen. Man erhält dann ein Eisengorn und eine leicht davon zu trennende glasige Schlacke.

Die Probe ist nicht schwierig anzustellen. Man nimmt einen erteilten Tiegel, füllt ihn mit Kohlenpulver, welches mit etwas Kleister zu einer zusammenhängenden Menge angebracht worden, drückt diese fest hinein und läßt sie dann trocknen. Hierauf höhlt man das Kohlenfutter aus, um das probirende Eisenerz hineinlegen zu können. Dieses wird pulverisirt und rothgeglüht, um das Wasser und die Kohlenäure zu verjagen. Man wägt 10 bis 20 Grammen davon und drückt sie fest in den gefüllten ausgehöhlten Tiegel. Oben darauf schüttet man etwas Kohlenpulver um das Loch zu füllen und legt den Deckel darüber, der mit etwas magerem Kitt verschmiert wird. Ist der Tiegel auf einem Kasse in die Esse gesetzt, so glüht man ihn drei viertel Stunden roth und eine halbe Stunde lang weiß. Hierauf läßt man ihn erkalten und nimmt die Schlacken und das Roheisengorn heraus. Zugleich muß man nachsehen, ob die Schlacken oder das Kohlenfutter nicht einzelne kleine Körnchen Eisens enthal-

ten. Zu dem Ende wirft man letzteres ins Wasser und gießt das leichte Kohlenpulver ab, während man die auf den Boden sich senkenden Eisenkörner mit dem Magnet herausziehen kann.

Addirt man nun das Gewicht des Eisenkorns und der Schlacke, und zieht es von dem Gewichte des angewendeten Eisenerzes ab, so giebt der Unterschied den Verlust an Sauerstoff, welchen das Eisenoryd durch die Reduktion erlitten hat. Das Gewicht des Korns giebt die Eisenmenge unmittelbar. Beide zusammen müssen der bekannten Zusammensetzung des Eisenorydes entsprechen.

Tritt der Fall ein, daß die Miner keinen Kalk, sondern nur Kiesel Erde und Thonerde enthält, so verfährt man folgendermaßen. Man glüht dieselbe, wägt 10—15 Grammen und behandelt sie mit kochendem Königswasser. Der Thon bleibt zurück und kann nun gewogen werden. Man fügt dann dem Erze behufs der trocknen Probe so viel gestossenen Marmor hinzu, daß dessen Menge drei Vierteltheile des gefundenen Thonquantums beträgt. Das Gemenge wird nun im Tiegel wie oben behandelt. Bei der Berechnung hat man sodann auch die Kohlensäure des kohlensauren Kalkes zu beachten, welche beim Glühen mit dem Sauerstoffe des Eisenorydes fortgeht.

Zuweilen, jedoch selten, kann es auch der Fall seyn, daß der Thon zu reich an Thonerde ist und dann giebt man außer Kalk noch Kiesel Erde zur Probe, oder was noch besser

Deutsche Hüttenleute bedienen sich zur Untersuchung des Eisensiegels auf trockenem Wege noch künstlicher Hitzmittel und namentlich sind die von Lampadius empfohlenen Porzellanöfen (E. Erdmanns Journal für technische und ökonomische Chemie und Lampadius Hüttenkunde) häufig mit dem besten Erfolge angewendet worden. Neuerdings ist man jedoch sehr davon zurückgekommen, und sucht bloß durch Mengung der verschiedenen Erddarten, wie auch unser Verfasser angiebt, eine leichtflüssige Beschickung zu erzeugen.

Ist die Eisensleinprobe bloß kontrollirend, d. h. will man sehen, ob aus der Beschickung, welche so eben verschmolzen wird, alles Eisen gewonnen wird, so macht man auch im Kleinen die Probe mit dieser Beschickung am besten ohne weiteren Zuschlag bloß für sich in gut ziehenden Windöfen.

Das fein pulverisirte Erz bringt man in Probirtuten (kleine Schmelztiegel), die vorher mit in Traganthschleim eingerührtem Kohlenstaub sorgfältig ausgeschlagen sind, bedeckt das Erz mit Kohlenstaub und lutirt den Tiegel mit einem Thonbedel. Gewöhnlich legt man 6 bis 6 Tiegel zugleich auf einen Thontiegel und setzt diese in Windöfen ein. Anfangs giebt man wenig, nach $1\frac{1}{2}$ Stunde aber vollkommenen Zug. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunde läßt man das Feuer abgehen. Die Tiegel werden zer schlagen und bei gut gelungenen Proben findet man ein regulinisches Korn (der König) auf dem Boden, umgeben von einer wasserhellen vollkommenen glässigen Schlacke.

In den Jerncontorets Annaler 12ter Jahrgang Bd. 1. S. 139 beschreibt Sjöström das Verfahren Probirtuten anzufertigen, ferner seine Methode, dieselben anzufüttern, und theilt die Zeichnung eines portativen Probiröfens mit. Die Anfertigung der Probirtuten ist, da man diese in Deutschland sehr billig beziehen kann, für uns weniger wichtig, wir theilen daher bloß von dem, was er über die andern Gegenstände sagt, einen Auszug mit.

Anstatt die Tiegel auf die oben angezeigte Weise anzuschlagen, füttert er sie mit einem Kohlentiegel, am besten aus Birkenholzhohle; in diesen bohrt man die Spur (B) zur Aufnahme des fein gepulverten Erzes, (wobei Vorsicht nöthig ist, damit die Kohle nicht zerbricht) bedeckt die Spur mit dem Kohlenbedel (C) und den Tiegel mit dem Kohlenbedel (d); man lutirt letztern ein wenig mit Thon und setzt dann höchstens 3 Tiegel auf einmal in den weiter unten beschriebenen Ofen. Die Tiegel können auf diese Weise vorgerichtet mehrmals gebraucht werden; springt der Tiegel beim Schmelzen, so ist deshalb die Probe nicht jedesmal verdorben, auch erzeugt sich daraus ein höherer Hitzgrad; Vortheile, von denen wir Gelegenheit hatten, uns selbst zu überzeugen.

Der Ofen selbst ist nach dem bekannten Ofen Brasings construirt; er besteht aus zwei Eisenblechzylindern (A) und (B) Fig. 5 und 6, die in einander so gefügt sind, daß sie überall gleichweit abstecken. Der Durchmesser des äußern Zylinders beträgt 22 Zoll, die Höhe 16 Zoll, der innere Zylinder ist 16" weit und ebenfalls 16 $\frac{1}{2}$ " hoch; der Raum zwischen beiden Zylindern rund herum ist 3" weit; mit einem Kranz aus Eisenblech sind sie oben luftdicht verbunden. An dem äußern Zylinder befindet sich eine 2" weite und $\frac{1}{2}$ ' lange blecherne Rohre mit einer $2\frac{3}{4}$ " starken Schicht feuerfesten Thons ausgerammelt, oder mit einer Masse aus 3 Maasentheilen Kieselgraupe-

von $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ " Durchmesser u. 1 Maasthl. frischen Thon, die man nur mit so viel Wasser befeuchtet, daß sie eben zusammenhängend wird. Man stellt nun einen gut geölten Holzzylinder aus hartem Holze von $10\frac{1}{2}$ " Stärke und 18" Höhe in den Ofen auf den neu geschlagenen Boden so, daß er in der ganzen Peripherie $2\frac{3}{4}$ " weit von dem äußern Blechzylinder absteht. In dem ringsförmigen Zwischenraum wird ebenfalls feuerfester Thon oder Masse gut eingestampft, sodann der Holzzylinder herausgenommen. Am dem innern Blechzylinder befinden sich 1" von dem künstlichen Boden in der Kreisperipherie 6 Löcher; $3\frac{1}{4}$ " darüber wieder 8; und 3" darüber wieder 6, welche auch durch den Massebeschlag hindurch gehen. Soll geschmolzen werden, so lutirt man die beschickten Thontiegel auf einen feuerfesten Ziegel, streut auf den Boden des Ofens etwas Holzasche, und setzt den Ziegel sammt den Ziegeln darauf. Den ganzen Apparat bringt man in die Nähe einer Windleitungsröhre vom Hohenofen oder Frischfeuergebläse, bohrt in die Windleitungsröhre eine Öffnung zur Aufnahme des blechernen Hahnrohrs am äußern Blechzylinder und befestigt in diese vermittelt eines Spundes das blecherne Rohr. Der Ofen wird vorher mit glühenden Holzkohlen von gleicher Größe angefüllt. Die zum Nachtragen bestimmten Kohlen werden durch Sieben in 2 besondere Haufen gesondert. Die Kohlen in dem einen sind $1\frac{1}{2}$ Quadratzoll, die im zweiten 1 Kubitzoll groß. Nun dreht man den Hahn am blechernen Rohre anfänglich nur zur Hälfte (8 Minuten lang) ab, dann aber vollständig auf, wodurch der Probirofen mit dem vorhandenen Gebläse in Verbindung gesetzt wird. Nach 20 Minuten sind die Eisenproben größtentheils vollkommen geschmolzen. Gießström hat in dergleichen Ofen selbst Stabeisen in einer halben Stunde (versteht sich in Thontiegeln) in Fluß gebracht. Da die Anschaffung dergleichen portativer Probiröfen so wenig kostet, in denselben das Probiren selbst für Eisenhüttenleute, welchen ja doch gewöhnlich hinlänglich stark wirkende Gebläse zu Diensten stehen, sehr einfach und wenig zeitraubend ist, so rathen wir allen Hüttenleuten, welche die Wichtigkeit des Probirens der Eisenerze und Zuschläge für den

1.) In den Eisensteinen kommt gewöhnlich Kiesel-, Kalk-, Thon- und Kalkerde vor. Diese Erden für sich sind selbst in den höchsten Temperaturen eines Hohofens nicht schmelzbar; die Eisenoxyde aber schmelzen in dieser Hitze.

2.) Nur wenig zweifache Verbindungen, kommen bei der gewöhnlichen Temperatur eines Hohofens in Fluß. Gleiche Theile Kiesel- und Kalkerde schmelzen in dieser Hitze zu einem Email, auch kommt Kieselerde mit gleichen Theilen Eisenoxyd (letzteres reichlich) eben so mit gleichen Theilen Mangan-oxyd dabei in Fluß.

3.) Eine große Anzahl dreifacher Erd- und Metalloxydmischungen und eine noch größere Menge von den vierfachen Erd- und Metalloxydmischungen schmelzen bei der gewöhnlichen Temperatur im Hohofen, wenn die Kalkerde darin nicht vorkommt. Ein Ueberschuß von Eisen- oder Mangan-oxyd in diesen Mischungen macht das Ganze um so leichtflüssiger.

Einfachere Verbindungen als ternäre muß man sonach von den verschiedenen Erden und Metalloxyden nicht erzeugen wollen, wenn man eine leichtflüssige Schlacke zu haben beabsichtigt.

Nach Kirwan ist von folgenden Mischungen das Verhalten im Feuer bekannt

1.) Kalk, Magnesia und Mannerde.

Ein Gemenge aus 3 Thl. Kalk, 2 Bittererde und 1 Mannerde verglast im gewöhnlichen Ofen. Ist Magnesia vorkommend, so schmilzt das Gemisch nicht unter 160° Wedgwood.

Bei vorkommender Mannerde erzeugt sich bei 150° Wedgw. Porzellan.

2.) Kalk, Magnesia und Kieselerde.

Ist der Kalk vorherrschend, so erzeugen sich, auf verschiedene Weise mit den übrigen Erden vermischt, schmelzbare Verbindungen, waltet die Kieselerde vor, so sind die Gemische weniger schmelzbar und bei größerem Bittererdegehalt ist die Mischung unschmelzbar.

3.) Mannerde, Magnesia und Kieselerde.

Herrschen Kiesel- und Thonerde vor, so erhält man porzellanähnliche Schlacken, macht aber die Bittererde den Hauptbestandtheil aus, so ist die Masse höchst strengflüssig.

4.) Thonerde, Kalk und Kieselerde

Geben, wenn Kalk oder Kieselerde vorkommen, leicht schmelzbare Gläser.

Diesem fügen wir noch, die von Gessiröm und Starbeck über denselben Gegenstand gemachten Erfahrungen bei.

Nach ihnen weiß man, daß alle einfachen Silikate höchst strengflüssig, daß mehrfache Silikate z. B. Thon- und Kalkerde-Silikate leichtflüssig, daß mehrfachgemengte Bisilikate, wenn auch nicht zu leichtflüssig, doch aber, wenn einmal in Fluß, höchst dünnflüssig sind; daß die Trisilikate (der Sauerstoff der Kieselerde beträgt darin dreimal mehr als der Sauerstoff der sämtlichen Basen) eine höhere Temperatur zum Schmelzen erfordern als Bisilikate; daß sie so wie die übrigen Silikate leichtflüssiger werden bei Aufnahme irgend eines Metalloxyds; daß alle thonsauren Verbindungen, (in denen Mannerde die Stelle der Kieselerde vertritt) nur in den höchsten Temperaturen schmelzen, daß Thon- und Magnesia-Silikate ebenfalls äußerst schwer schmelzbar sind; daß in thonhaltigen Gefäßen die Sub- und einfachen Silikate der

Kalkerde sich größtentheils zu vollkommen glasigen Schlacken verbindet welche aber aus den Ziegeln Mauererde aufgelöst haben; diese Schlacken jederzeit Bisilikate der Kalkerde mit einfachem Mauerdesilikat. Die Serbedesilikate verändern sich beim Umschmelzen im Thontiegel nicht, sondern vereinigen sich bloß mit einem einfachen Thonerdesilikat, welches aus der gelmaße aufgenommen wird, zu vollkommen geschmolzenen (fern 2c.

Mit Berücksichtigung dieser und der Kirwan'schen Erfahrung (auch die Arbeiten von Gadowin, Zesch und Lampadius sind damit vergleichen) kann der Probirer leicht die für sein Erz erforderlichen Flussmittel bestimmen; vorausgesetzt, daß die im Erz vorwaltenden Erden bekannt sind.

Am besten ist es, wenn die zu schmelzende Masse dem Gewicht 1 Ehl. Kalk, 1 Thon- und 1 Kieselerde enthält.

50 Kieselerde worin Sauerstoff	25	} 18,5	also ein Bisilikat
25 Thonerde	7,6		Kalkerde mit einfach
25 Kalkerde	6,98		Thonerdesilikat.

Dabei ist ein vollkommenes Glas und reines Ausbringen zu erwarten Sind die Erze aber zu arm, so ist es nicht rathsam noch Erden beifügen, indem dann im Verhältniß zum Metall zu viel Schlacken erzeugt werden müssen; in diesem Falle sind kräftigere Flussmittel nämlich Flussspat oder salinirter Borax anzuwenden, etwa 12 bis 25 Proj. vom Gewicht des Erzes. Aber auch nur unter diesen besondern Umständen darf man sich dieses erlauben; im Allgemeinen muß sich der Probirer vielmehr bestreben, die Gemische einzurichten, wie sie hernach beim Schmelzen im Hochofen durch Gattir und Beschickung der Erze erhalten werden können.

Die Erze werden größtentheils im natürlichen Zustande der Schmelzprobe unterworfen; zweckmäßig ist es aber sie vorher zu rösten.

100 Gran des fein gepulverten Erzes bringt man deshalb in einen Platintiegel, 5 Minuten lang wird der Tiegel in dunkler Rothgluthhiße, und dann aber 25 bis 30 Minuten in höherer Temperatur erhalten. Kohlenstaub

einem Thondeckel versehen und latirt, an einer Stelle aber eine kleine Öffnung gelassen, damit die Gas vor dem Schmelzen im Tiegel noch erzeugenden Gasarten entweichen können. Der Windofen muß so eingerichtet seyn, daß er wenigstens 3 bis 4 Kiegel fassen kann.

Es wird bei Kose geschmolzen, wo dann der Zug natürlich noch lebhafter seyn muß, als bei Holzfohlen. Es ist rathsam eine halbe Stunde langsam zu feuern, damit sich alle Gase entwickeln können; die nächste halbe Stunde giebt man volles Feuer und läßt es dann langsam abgehen und die Kiegel im Ofen abkühlen.

Ist die Schmelzung vollkommen gelungen, so findet man das Pulver in zwei verschiedene Körper umgeändert; der eine, das Metall, liegt auf dem Boden des Tiegels in Kugelform, der andere, bestehend aus den verschiedenen Oxiden der Erdmetalle etc. oder die Schlacke umhüllt das Metallform; beide werden aufs sorgfältigste getrennt und näher untersucht. Zuerst erfolgt die Gewichtsbestimmung des Ganzen sowohl, wie jedes einzelnen Körpers. Im Fall die Schlacke Metallkörnchen enthalten sollte, so ist sie aufs Feinste zu pulverisiren; mit einem Magnet werden die Metallkörnchen aus dem Schlackenpulver gezogen. Das Gewicht dieser Körnchen wird von dem Gewicht der Schlacke abgerechnet und zu dem gefundenen Gewicht des Metallkornes addirt.

Aus dieser Gewichtsbestimmung allein ergibt sich:

- 1.) der Metallgehalt des Erzes,
- 2.) Wenn das Gewicht des zugesetzten Flusses von dem gefundenen Gewicht der Schlacke abgerechnet wird, der Gehalt der erdigen Bestandtheile des Erzes, (und war ganz richtig in den nach Gefähröms Methode ausgefütterten Thontiegeln.)

3.) Das summarische Gewicht der Schlacke und des Metalls vom Gewicht des angewendeten Erzes und Flusses abgerechnet, giebt das Gewicht der flüchtigen Substanzen im Erze. War das Erz vorher schon geröstet, so ist dieser Verlust den bei der Reduktion des Eisens aus dem Eisenoxid entwickelten Sauerstoffgas zuzuschreiben, war es aber nicht geröstet, so besteht der Verlust aus Kohlenäure, Wasserstoff- und Sauerstoffgas (da das Metallform oft Erdmetalle und jederzeit Kohlenstoff beim Schmelzen annimmt, Colquhoun dieses aber nicht berücksichtigt, so ist das angegebene Verfahren zur vorläufigen Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile höchst unzuverlässig.)

Eine genaue Prüfung der erhaltenen Produkte, in Rücksicht auf die übrigen äußern Kennzeichen ist für den practischen Huttenbetrieb noch nöthig.

Ist die Schlacke vollkommen durchsichtig, leicht zerbrechlich, im Bruch muschlich und scharfzäh, glasglänzend etc., so war in der Beschickung Kiesel-erde vorwaltend. Ein Uebermaß von Kiesel-erde enthält unter diesen Umständen aber jederzeit Eisenoxid aufgelöst, es wird daher die Schlacke auch mehr oder weniger gefärbt seyn.

Hat die Schlacke das Ansehen eines vollkommen geschmolzenen, aber etwas emailähnlichen, lichtgrau gefärbten Glases, so war Kalk-erde im richtigen Verhältniß zu den übrigen Bestandtheilen angewendet.

Lichtgrün gefärbte Schlacken lassen Mangan vermuthen. — Findet man beim Öffnen des Platintiegels die Masse bloß zusammengefügert, oder

geschmolzen zu einer dichten und undurchsichtigen Masse, so war, wenn der Schmelzproceß in Hinsicht zur Erreichung des nöthigen Hitzgrades richtig geführt wurde, eine Erdart im Übermaß vorhanden.

Aus dem äußern Charakter des Roheisens lassen sich weniger zuverlässige Resultate ziehen.

Ist indes die Probe langsam erkaltet, hat man Schwefel-, phosphor- und metallehaltige Zuschläge z. B. Gyps, Knochenasche, Knochenwarz, Glas (dieses enthält größtentheils Blei und Arsenik) vermieden, so muß das Korn etwas geschmeidig und grau im Bruch seyn. Erhält man statt eines Korn mehrere kleine Körnchen so ist die eingeseigte Masse zu strengflüssig geworden. Es folgen hier nachträglich noch einige Zusätze zu dem Capite Eisen.

Zu §. 1641 Z. 7. Es wird dazu ein einfacher Apparat angewendet: (A) die Entbindungsflasche. Das darin erzeugte Wasserstoffgas wird durch die mit Chlorcalcium gefüllte Röhre (d) in den Reductionsapparat, welcher an einer in der Mitte zu einer dünnen Kugel (e) ausgeblasenen Glasröhre besteht, geleitet. In der Kugel (e) befindet sich ganz reines Eisenerud. Sobald das Wasserstoffgas durch den Apparat geströmt ist und alle atmosphärische Luft ausgetrieben hat (in der Kugel (e) sammelt sich ein Theil der übergehenden Feuchtigkeit) wird die Kugel mit einer Spirituslampe bald mehr bald weniger erhitzt und dadurch eine Wasserbildung befördert, indem das Eisenerud seinen Sauerstoff an das Wasserstoffgas abtritt. Das so reducirte Eisen erscheint als ein schwarzgraues sehr feines Pulver und entzündet sich beim Ausschütten an der Luft von selbst. Nach Lassaigne ist dieses reine Eisen nicht schweiß- und hammerbar.

Das Nähere hierüber siehe Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose. Bd. 2 S. 74.

Das spezifische Gewicht des gewöhnlichen im Handel vorkommenden Stabeisens ist von 7,361 bis zu 7,84 veränderlich gefunden worden, im Mittel kann man 7,6 bis 7,7 annehmen, wornach 1 Kubikfuß Rheinal. 501,6 Bü

eine nachförmige schuppige Textur des Eisens deutet auf Kaltbruch; dergleichen Eisen zeigt auch in den feinsten Dimensionen noch ein körniges Gefüge.

Zu §. 1643. Telford sagt: es ist eine äußerst curious, die Aufmerksamkeit der Naturforscher verdienende Thatsache, daß häufig im Moment des Zerreißen die Eisenstange in dem zerrißenen Theil einen solchen Grad von Hitze erhält, daß man kaum im Stande ist, sie ohne schmerzliches Gefühl von Brennen in der Hand zu halten.

Von zwei Eisenarten a und b wurde die absolute Festigkeit bestimmt. a war hart, im Bruch zackig, körnig; b war sehnig und sehr weich; beide Stäbe streckte man zu gleichstarken Quadratstäben aus, erhielt sie eine Zeit lang im dunstigen Rothglühfeuer und ließ sie dann langsam abkühlen. Die Lufttemperatur bei den Versuchen waren $+ 120^{\circ} \text{C}$.

Von dem Eisen a erfordert 1 engl. Quadratzoll 51 Tonnen = 51. 2171,26 = 110734 Pfd. preuß. ehe es zerriß, und zwar riß dieses Eisen ohne Verminderung des Querschnitts und ohne sich vorher zu strecken ab; ein Beweis von der durchgängig gleichguten Beschaffenheit des der Probe unterworfenen Stabes. Vor dem Versuche konnte das Eisen um einen Cylinder von $\frac{5}{8}$ " Durchmesser gebogen und wieder gerade gerichtet werden, ohne das mindeste Zeichen eines Risses. Auch nach dem Versuche riß es nicht beim Biegen und konnte noch kalt geschmiedet werden.

Der Stab b dehnte sich vor dem Zerreißen um $\frac{1}{5}$ der ganzen Länge und zwar in der Mitte zwischen dem Aufhängepunkte und der Last am meisten. Das zerreißende Gewicht entsprach auf 1 engl. Quadratzoll 20,4 Tonnen = 20,4 . 2171,26 = 44293,7 Pfd. preuß.

Im Allgemeinen fand Lagerhjelm im schwedischen Stangeneisen, welches er in hartes und weiches einteilt, folgende Unterschiede:

Das harte, feinkörnige, ähnlich dem Stahl und weiß im Bruch trägt circa 50 Tonnen = 108563 Pfd. preuß. auf 1 engl. Quadratzoll, zerreißt aber, ohne im Querschnitt sich zusammenzuziehen und folglich ohne Streckung, indem die Bruchfläche feinkörnig und dicht erscheint.

Das weiche, krystallinische, (?) wie Roheisen grau im Bruche trägt ungefähr 20 Tonnen = 43425 Pfd. preuß. auf 1 engl. Quadratzoll, verlängert sich höchstens um 3" auf einen Fuß und reißt in einer zackigen, grauen und in Fäden getheilten Fläche.

Nach Karsten soll man annehmen können, daß gutes Stabeisen im Quadratstäben und auf die ursprüngliche Querschnittsfläche bezogen in Stäben von 1 Rheinh. Zoll im Quadrat . . . 56000 Pfd. preuß.

" " " $\frac{1}{2}$ " " " " . . . 75000 " "

" " " $\frac{1}{3}$ " " " " . . . 90800 " "

und in noch geringern Dimensionen bis auf . . . 100000 " "

und darüber, auf eine Querschnittsfläche von einem rheinländischen Zoll berechnet, tragen kann, ehe es zerreißt. (Karstens Metallurgie Band IV pag. 13.) Eisendraht trägt über 130000 Pfd. preuß. auf 1 Rheinh. Quadratzoll berechnet, ehe er reißt.

Im gemeinen Leben untersucht man das Eisen vor dem Gebrauch nicht auf dessen absolute, sondern auf dessen relative Festigkeit und zwar auf verschiedene Weise. Reissen von 2 bis 3" Breite, $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll Stärke,

6 bis 8 Fuß Länge werden so hoch als möglich aufgehoben und 1 Fuß vom Ende 4mal auf die scharfe Kante eines Ambosses mit der Vollkraft eines Mannes geschlagen und zwar jedesmal auf eine andere Seite, so daß der Stab auf beiden flachen und den beiden hohen Kanten aufgeschlagen wird; dann wird der Reifen umgedreht und auf dem andern Ende auf dieselbe Weise probirt. Reifen, welche diese Probe aushalten, sind weder roth- noch kaltbrüchig. Die Artillerie-Behörden verordnen indes schärfere Proben.

Das Eisen wird mit einem 30 bis 50 Pfd. schweren Schmiedehammer, dessen Bahn 1" breit ist, probirt. Die Stelle der Eisenlänge, welche vom Hammergetroffen wird, muß hohl liegen; man benützt dazu alte Ambosse vom 6 bis 8 Zoll Zwischenraum. Der Schlag muß in die Mitte des Zwischenraums treffen. Stäbe von circa 6 Fuß Länge erhalten 3 kräftige Schläge mit dem Hammer, der von einem starken Arbeiter geführt wird und zwar 15 bis 15 Zoll von jedem Ende einen Schlag und den dritten in der Mitte. Eisen, was diese Probe aushält, hat einen hohen Grad von Zähigkeit. Bei den noch schärfern Proben, Gewichte in Fallwerken 60 bis 70 Fuß hoch auf unten hohl liegende Eisenstäbe herabfallen zu lassen, kommt man allmählig wieder zurück, da man sich überzeugt hat, daß durch diese zu heftigen Erschütterungen die ursprüngliche Festigkeit des Eisens geschwächt wird.

Zu §. 1644. Zeile 21. Du m a s nimmt an, daß das in die Eisenmasse eindringende Eisenoxyd die Ursache des verbrannten Stabeisens sey, durch die chemische Analyse ist aber Eisenoxyd im verbrannten Stabeisen noch nicht nachgewiesen worden. Verbranntes Stabeisen entsteht gewöhnlich, wenn man weiches sehniges Stabeisen schnell einer zu hohen Temperatur aussetzt; es scheint als wenn dadurch der letzte Antheil Kohlenstoff zerstört und die Atome des Eisens durch die hohe Hitze aus ihrer natürlichen Schichtung gebracht und dadurch der ursprüngliche Zusammenhang der Theilchen aufgehoben würde. Das Verbrennen muß daher wohl mehr einer gleichzeitig stattfindenden chemischen und mechanischen Einwirkung zugeschrieben werden. Verbranntes Eisen enthält keine Spur von Kohlenstoff, während sich davon in dem weichen zarten Stabeisen 0,24 und in dem harten bis 0,5 Proj. finden.

Geringe Mengen von **Aluminium** machen das Eisen saulbrüchig. Ob **Gold** dem Eisen nachtheilige Eigenschaften ertheilt, ist noch nicht bekannt. Von **Silber** können schon 0,034 Proz. dasselbe im hohen Grade ungenutzbar und rothbrüchig machen.

Nickel verbindet sich leicht mit dem Eisen. Diese Legirung ist geschmeidig und roset weniger. **Meteoreisen** enthält 3 bis 10 Proz. Nickel.

Stabeisen mit nur 0,256 Proz. **Kupfer** ist rothbrüchig. **Zinn** vermindert die Festigkeit des Eisens in hohem Grade, denn schon 0,19 Proz. machen es sehr kaltbrüchig. Im weißglühenden Zustande löst zinnhaltiges Eisen weiße Dämpfe aus. **Zink** verbindet sich schwer mit dem Eisen, weil es sich schon verflüchtigt, ehe nur das Eisen schmilzt; es zeigt deshalb auch keine beionderten nachtheiligen Einwirkungen. Nach **Molquin** kann man Eisenbleche mit Zink überziehen, wenn sie eine Zeit lang in ein mit geschmolzenem Zink gefülltes Gefäß gehalten werden.

Geringe Mengen **Antimon**, nämlich schon 0,114 Proz. wirken nachtheilig und verursachen außer Rothbruch auch Kaltbruch. Dieses Metall zerstört auch die magnetischen Eigenschaften des Eisens.

1,6 Proz. **Arsenik** zerstört die Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit des Eisens gänzlich; in größerer Menge dem Eisen beigemischt, macht es dieses ebenfalls unmagnetisch. **Titan** verbindet sich leicht mit dem Eisen. **Bauquelin** und **Hecht** haben eine hellgraue, mit gelben Punkten eingesprengte Masse erhalten, welche sie als eine Verbindung von Eisen mit Titan ansahen.

Mangan ertheilt dem Eisen mehr Härte ohne seiner Festigkeit nachtheilig zu seyn. Der größte bis jetzt bekannte Mangangehalt des Stabeisens beträgt 1,55 Proz., und dabei ist das Eisen ganz tadellos. Mit **Blei** scheint das Eisen sich nicht zu verbinden.

Vanadium wurde als ein bisher unbekanntes Metall von **Sefström** in einem sehr weichen und zähen Stabeisen von **Taberg** in **Småland** (Schweden) aufgefunden; in geringer Menge kann dasselbe also dem Eisen nicht nachtheilig seyn. **Chrom** macht das Eisen stahlartig.

Der feuchten Luft ausgesetzt roset alles Eisen. Eine gute Politur verhindert das Roeten. Feine Eisenarbeiten z. B. Schlösser etc. schützt man auch durch Überfräissen mit **Kopal-** und **Bernsteinalack**. Folgender Firniß aus 80 Thl. fein gestiebtem Ziegelmehl und 20 Bleiglätte mit Leinöl zusammengerieben und mit **Terpentinöl** verdünnt schützt auch gegen das Roeten. Ordinaire Eisenarbeiten, welche der Luft ausgesetzt sind, werden gewöhnlich nur mit **Schiffpech** überzogen. Wickelt man seine Stahlwaaren in leinene und wollene Lappen ein, welche mit einer Auflösung von **Glaubertsalz** und gebranntem Kalk getränkt und dann scharf getrocknet werden, so roeten sie auch nicht.

Wird Eisen in Luft- und Kohlenensäure freies Wasser gebracht, so oxydirt es sich nicht, von welcher Eigenschaft in der Technik Anwendung gemacht wird; nur unter Mitwirkung der Kohlenensäure oder der im Wasser enthaltenen atmosphärischen Luft wird das Eisen oxydirt, und dann entweder durch den Sauerstoff des Wassers oder der Luft. (S. S. 753—756.)

Stabeisen wird leichter magnetisch und auch leichter vom Magneten ausgezogen als **Stahl**, verliert aber auch diese Eigenschaft schneller als dieser;

es wird beim Zerreißen und zwar in der Rißfläche selbst (Lagerhjelm) hohem Grade magnetisch, und zwar das weichere Eisen in weit höhern Grade als das harte. —

Der Einfluß der Wärme auf das Stabeisen ist ebenfalls zu berücksichtigen, und giebt sich schon in nicht bedeutend erhöhten Temperaturen zu erkennen; denn Stabeisen, welches sich in der gewöhnlichen Sommertemperatur ziemlich fest zeigt, hält Werfen und Biegen bei starker Kälte nicht aus. In erhöhten Temperaturen dehnt die Wärme das Eisen nach Duvoy's Versuchen vom Gefrier- bis zum Siedepunkt des Wassers um 0,00126, die Länge des Eisenstabes als Einheit angenommen, aus.

Nach Hülström beträgt die Ausdehnung von 0 bis 100° = 0,0014460

„ Dulong und Petit „ „ „ „ „ 0,001192

0 bis 300° 0,004405

„ Smeaton „ „ „ „ „ 0,0012583

also ungefähr $\frac{1}{500}$

Eine der merkwürdigsten Veränderungen, welche das Eisen in der Temperatur von 400° F. an erleidet, ist die Farbenveränderung seiner Oberfläche; sie ist bleibend und erscheint um so schöner, je vollkommener die Oberfläche des Eisens polirt ist. Man nennt diese Erscheinung das Anlaufen des Eisens. Die Anlauffarben kommen in sehr bestimmten Wärmegraden zum Vorschein. Zuerst eine hellgelbe Farbe, bei 400° wird die Farbe dunkelgelb, demnächst bei 450° karminroth, alsdann violett, welches durch die Violett- oder Purpurfarbe in die Dunkelblau bei 540° übergeht. Letztere Farbe zieht sich ins Grün und bei 700° tritt völlige Farbenlosigkeit ein. Bei noch höherer Temperatur wiederholt sich dasselbe Farbenspiel nochmals. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der Oxidation des Eisens, aber welcher Zustand der Oxidation zu Grunde liegt, ist nicht bekannt.

In einer Temperatur von etwa 1000° F. leuchtet und glüht das Eisen bei hellem Tageslicht.

Bei verhärteter Hitze erhält das Eisen eine blendend-weiße Farbe, wird weißglühend; die Temperatur des weißglühenden Eisens wird

Kathgran, specif. Gewicht 5.21. Findet sich im Gneis, Granit, Glimmer- und Thonschiefer, auch in Grauwacke, seltener in jüngern Gebirgen; auf Lagern und Gängen mit Hornstein zc. in der Schweiz, auf der Insel Elba, Daphnie, Lothringen, den Pyrenäen, Salzburg, Tyrol, Steiermark, am Oberrhein, im sächsischen Erzgebirge, im Siegenschen, in der Gegend von Euhl zc.

b.) Rotheisenstein. Kommt vor: als faseriger Rotheisenstein (rother Glasopf, Blutstein) in Austertrassiten nach Kalkspathformen nierenförmig, tropfsteinartig, traubig, als rother Eisenoryx, mit faseriger, meist auseinander laufender Textur, wenig glänzend; derb, mit muschlichem ins Grob- und Kleinförmige übergehenden Bruch, bräunlichroth und blutroth; schuppig, meist zerreiblich, stark abfärbend, metallisch glänzend; als Rotheisenerz, angeflogen oder in festen Partien mehr oder weniger fest verbundene staubartige Theilchen, stark abfärbend, matt, mit erdigem Bruch. Man findet ihn auf Gängen im Ur-, häufiger im Ubergangsgebirge (Grauwacke, Thonschiefer, Kalk) begleitet mit Quarz, Kalk- und Braunnispath, Barot, Eisenties zc.; in Baden auf dem Schwarzwalde, im Württembergischen, am Harz, im sächsischen Erzgebirge, in England in Lancashire, auf Gängen in granitartigen Sandstein, in Sibirien, in Steiermark zc. Beide Eisenerze geben gutes Eisen. Der mit Barot gemengte Eisenstein, wie er am Harz ohnweit der Königshütte und in Sachsen bei Bergschühel vorkommt, ist aber nur, wenn er höchst vorsichtig geschieden und in kleinen Mengen der Beschickung beigegeben wird, zum Verschmelzen zu gebrauchen.

Der Blutstein wird auch zum Poliren der Silber-, Gold- und Stahlwaaren benützt. Eisenoryx mit Quarz oder Hornstein gemengt giebt den rothen Kieselstein, der derb, blut-, auch bräunlichroth auf dem Harze bei Vertach, Glefeld zc. vorkommt und auf Eisen benutzt wird. Er geht für sich streng im Hochofen.

Eisenoryx mit Thon oder thonigen Fossilien gemengt giebt rothen Thoneisenstein.

— — Kalk — kalkigen — — giebt rothen Kalkstein.

— — Mergel oder mergelartigen Fossilien gemengt, giebt rothen Mergelstein.

Der rothe Thoneisenstein kommt dicht (jaspisartiger Thoneisenstein) und sanglich, letzterer in der Nähe von Erdbränden und in reinfohrt und abgeforderten Stücken, auf Lagern und Gängen in Flözgebirgen vor, auf dem Harz, in Bohmen ohnweit Beraun; eben so der Kalk- und Mergel-Rotheisenstein, ersterer vorzüglich im Kalkgebirge ohnweit Wasseralfingen im Württembergischen, er wird wegen seiner Leichtflüchtigkeit von den Hüttenleuten gern gezeihen, und giebt sehr gutes Stabeisen, wenn er nicht mit Eisenties verunreinigt ist. Man muß ihn wohl von dem förmigen Thoneisenstein (siehe unten) unterscheiden.

Zu §. 1632. Hausmann unterscheidet (Gilberts neue Annalen der Physik 8. 1 — 40.)

a.) Eisenoryxhydrat mit dem Minimum } von Wasser
b.) „ „ „ „ „ Maximum }

In dem gewöhnlichen Eisenoryxhydrat enthält das Eisenoryx zweimal so viel Sauerstoff als das Wasser. a.) Ist der Brauneisenstein; er kommt vor als Rubinlimmer (Gothit, Pyrosiderit, Leucanthit) in sehr gestreift-

ten Blättchen, angeflögen, von blättriger Textur, durchscheinend, stark und diamantartigglänzend, röthlich braun, bei durchfallendem Lichte knazigtrüb; als schuppigfaseriger Brauneisenstein (Lepidokrokit) kugelig, nierenförmig, trüblich, Textur aus einander laufend, schuppig, faserig, als faseriger Brauneisenstein (brauner und schwarzer Glasstopf) in Austertraßen noch Kalk und Flußspath, als dichter Brauneisenstein (schladiger Brauneisenstein, Stilpnosiderit) nieren- und röhrenförmig, als Brauneisenocher (ocheriger Brauneisenstein) erdig, uneben, etwas abflachend; als brauner Thoneisenstein derb, zum Theil in krummschaligen Pfunderungen, wachstartig schimmernd, häufig matt; als Umbra derb-Bruch muschlich, durch den Strich Wachsglanz erlangend, leber- und kastanienbraun, stark an der Zunge hängend. Man findet Brauneisenstein auf Gängen im ältern Gebirge, noch häufiger im liegenden Stöcken der Flözgebirge als im Württembergischen, im Siegenschen, im sächsischen Erzgebirge, am Harz in Oberschlesien, in England &c. Brauneisenstein und brauner Thoneisenstein kommen unter diesen Arten am häufigsten vor und werden von den Hüttenleuten wegen ihres Mangangehaltes, auch weil sie selten dem Eisen nachtheilige Bestandtheile mit sich führen, gern verschmolzen.

b.) Ist der Selbeisenstein. Faserig, dicht, ocherich, schlackig, (gelber Ocher) von ochergelber Farbe, bricht auf Lagern und Nestern im Steinkohlen-Quadersandstein und Muschelskalk, dann im Flöztrapp Gebilde, in Nassau, am Harz, in den Niederlanden ohnweit Namür, Selber Thoneisenstein, ein Gemenge mehr und weniger innig von Selbeisenocher und Thon, oft auch von Sand. Schallig (Eisenniere, Adler- oder Klapperstein) in Lehm und Thonlagern meist am der Oberfläche der Berge; Rörnig (Bohnenerz; und Linsenerz) in mächtigen Lagern und Tugen, im Lias sandstein unter dem Jurakalk, vorzüglich bei Wasseralfingen im Württembergischen, bei Eichstädt in Bayern &c.

Klaproth fand im Bohnenerz aus dem Högan

63 Eisenoxid

Und da beim Auflösen des Minerals in Salzsäure der größte Antheil Mauererde sich mit aufgelöst hatte, glaubt B., daß die Mauererde im Zustande des Hydrats darin vorhanden gewesen seyn muß. Das von Walchner untersuchte Bohnererg bestand aus kiesel-saurem Eisenorydul und Mauererde und enthielt 20,85 Kiesel-erde, 61,61 Eisenorydul, 8,58 Mauererde, 2,19 Wasser (s. Karstens Archiv für Bergbau u. 18.) und gehört zu den kiesel-sauren Eisenverbindungen.

Von dem zum Eisenerzhydrat gehörigen Rozeisenstein, der jedoch nicht selten eine dreifache Verbindung von Eisenerz, Kieseläure und Wasser ist, die außerdem mit Kalk, Thon, Sand und andern Stoffen mechanisch gemengt seyn kann, unterscheidet man 3 Arten, als Roasterz, Smuggerz und Wiesenerz. An das Wiesenerz schließt sich das Phosphorerz (Limanit) an. Die ganze Gattung des Rozeisensteins ist ein Product der aufgeschwemmten Gebirge; die Bildung desselben dauert deshalb noch immer fort.

Das *Mopsastra* von gelblich brauner, ziemlich lighter Farbe kommt zerstücklich vor, in durchlöchernten mit Wurzeln durchwachsenen Massen, sehr scharfartig und ist die niedrigste Stufe (neueste Formation) dieses Erzeugnisses.

Das Eumphyerz von ziemlich dunkler, gelblich brauner Farbe in kleinen unbestimmt eckigen Stücken ist schwerer als das Morasferz, in welches es einerseits, so wie anderseits in das Wiesenferz übergeht.

Wiesenerz. Von dunkler gelblichbrauner ins braunlich Schwarze übergehender Farbe, bricht derb, in rundlichen Körnern; sein Bruch ist muschlich und wenig glänzend (Wachsglanz); es scheint die älteste Art dieser Gattung zu sein.

Der Rotheisenstein kommt im aufgeschwemmten Lande, im Thon und Sand mit Blau-eisenerde zc. vor, vorzüglich in der Mark Brandenburg, der Lausiz, in Polen, Schweden zc. Er wird häufig benutzt. Das daraus erzeugte Rotheisen enthält aber Phosphoreisen, aus welchem nur ganz eingekühte Frischer ein tadelloses Stabeisen bereiten können. Metallurgcn, welche behaupten, daß es unmöglich sey, aus bloßem Wiesenerzrotheisen gutes Stabeisen zu erzeugen, kann man vom Gegentheile auf mehreren gut eingerichteten Hütten Deutschlands, wo dergleichen Rotheisen verfrachtet wird, überführen.

Vfaff giebt folgende Analyse von 2 Baseneisensteinen (Schweigg. Journal Bd. 27 S. 19).

1. Variet. 2. Variet.

Eisenoxydul . .	72.99	— 73.4
Manganoxyd . .	6.00	— 3.6
Kieselerde . .	14.4	— 11.5
Klaunerde . .	0.8	— 4.3
Phosphorsaure . .	6.6	— 4.1
Wasser	0.4	— 0.1
	101.1	1.03

Zu J. 1660. Der Magnetkiesstein kommt außerdem im Königreich Sardinien, auf Korsika, in Tyrol, Salzburg, Steyermark, Ungarn, im Riesengebirge, in Niederschlesien, zu Bergaichhübel im Königreich Sachsen (das zuweilen mit Aethyrenstein gemengt) im sächsischen Erzgebirge u. v. v.

Nach Verjelin's besteht der Magnetkern aus

1 Atom Oxidul } er müßte sonach aus 30,99 Oxidul } zusammengesetzt sein.
 1 „ „ Oxid } 69,01 Oxid }

Nach giebt es, wie Berthier zeigte, magnetische Bohnenerze. In dem gewöhnlichen Bohnenerze von Saint-Dizier, (Mosel-Departement) fand derselbe 10 Proj. magnetische Körner, welche äußerlich vom Bohnenerz sich nicht unterscheiden. Bei der chemischen Untersuchung fand man darin Eisenerz gemengt mit Thon- und kieselurem Eisenerz und zwar in folgenden Verhältnissen:

Bohnenerze von Châtillon	Bohnenerze von Nancy
Eisenerz	15,3 . . . 15,7
Kieselerde	2,0 . . . 4,6
Klaunerde	7,0 . . . 5,0
Thon und Quarz . . .	2,0 . . . 2,4
Eisenerz	67,3 . . . 70,0
Wasser	6,4 . . . 1,6
	<hr/>
	100,00 99,3

Mit 3 Proj. kohlensaurem Kalk im Kleinen

geschmolzen gaben diese Roheisen 60,4 59,0

Wird dieses Bohnenerz in verschlossenen Gefäßen geglüht, so verliert es seine magnetischen Eigenschaften. Es giebt indes auch magnetische Bohnenerze, die selbst nach dem Glühen noch magnetisch sind; erstere enthalten theilweis eine ansehnliche Menge Manganerz.

Selbst Titan fand Berthier im magnetischen Bohnenerz von Châtillon.

Nach Koch (siehe dessen Beobachtungen über krystallinische Hüttenprodukte) verwandeln sich Eisenplatten, welche über 6 bis 10 Jahre unter dem Kohlen des Hohofens zur Abhaltung der Feuchtigkeit gelegen haben, völlig in krystallinisches Magneteisen um; ebenso findet diese Umänderung an der untern Seite der Frischböden, die mit Wasserdämpfen in Berührung kommt, statt.

6. 1869. Die Verwandtschaft des Eisens zum Schwefel ist außerordentlich

§. 1686. Zur Bestimmung des Kohlengehaltes des Roheisens hat Berthier (Karstens Metallurgie Bd. 4) vorgeschlagen das Roheisen in Feilspäne zu verwandeln, eine bestimmte Menge davon in eine flache Vorjelauschale zu bringen und mit reiner sehr verdünnter Essigsäure zu übergießen. Es entsteht sogleich eine Entwicklung von Wasserstoffgas, die aber aufhört, wenn man die Säure in ein anderes Gefäß abgießt, weil sich das Eisen dann auf Kosten der Luft weiter oxydirt, besonders wenn es immer mit Wasser feucht erhalten wird. Die Feilspäne rosten bald so fest zusammen, daß sie mit einer Reibkule zerrieben werden müssen. Dann schüttet man die zurückgesetzte Essigsäure wieder auf, rührt das Gemenge um, gießt die Säure wieder ab, und läßt die Späne abermals 2 Tage lang ruhig an der Luft stehen. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis sich alles Eisen vollständig oxydirt hat. Berthier glaubt, da die Oxydation weder durch die Säure noch durchs Wasser, sondern durch den Sauerstoff der Luft bewirkt wird, daß sich nur wenig Wasserstoff entwickelt, und daher der Kohlengehalt des Eisens ziemlich genau gefunden werden müsse. Nach Verlust von 8 Tagen ist die Oxydation erfolgt, wenn man nicht mehr als 10 Gramm Roheisen zur Untersuchung anwendet. Es wird dann der Inhalt beider Schalen zusammengegossen und etwas reine Salzsäure hinzugefügt, welche nur dann noch etwas Wasserstoffgas entwickelt, wenn die Oxydation des Eisens nicht vollständig erfolgt seyn sollte. Das oxydirte Eisen wird mit der Säure digerirt und bis zur Trockniß abgedampft, der Rückstand mit ganz diluirter Salzsäure versetzt, welche Kohle und Kieselerde zurückläßt. Das Verhältniß beider findet sich, wenn man das Gemenge stark trocknet, das Gewicht desselben bestimmt, alsdann die Kohle verbrennt und aus dem Gewicht der erhaltenen Kieselerde das der verbrannten Kohle berechnet.

In dem Edinburgh. philos. Journal No. 14 wurde dieselbe Methode schon früher vorgeschlagen, um den aus Gußeisen abgeschiedenen Graphit zu zerlegen.

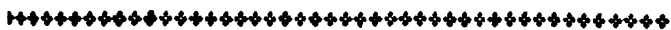
Bauquelin behandelte das Roheisen, um dessen Kohlengehalt zu bestimmen, mit frischer schwefelsäurefreier, concentrirter schweflichter Säure; hierbei bildet sich unterschweflichtsaures Eisen, und die Kohle bleibt, da die schweflichte Säure kein Kohlenwasserstoffgas bildet, vollständig zurück.

Zu S. 63 Zeile 5. Das weiße Roheisen enthält, wie Karsten zuerst zeigte, die größte Menge Kohlenstoff, indeß niemals über 5,3 Proj. Dieses Roheisen enthält gerade 1 Th. Kohle auf 2 Th. Eisen.

Zu S. 63 Zeile 7. Das kohlenstoffreiche Eisen nennt Karsten Volkarburet und nimmt an, daß weißes Roheisen davon mehr als graues enthalte; glaubt auch, daß viele graue Roheisenarten kein Volkarburet führen und die Kohle sich darin bloß in zwei Zuständen, nämlich gleichmäßig mit der ganzen Masse verbunden und in ungebundenem Zustande (als Graphit) mechanisch beigemengt befinde. Die Untersuchungen zur Bestimmung des Kohlengehaltes gaben folgende Resultate:

In 100 Theilen grauem Roheisen.	befinden sich		
	gebundene Kohle.	ungebundene Kohle, oder Graphit.	Gesamte Kohlengehalt
Von der Gannerhütte bei Koblenz, bei Holzkohlen aus Brauneisenstein erblasen .	0,89	3,71	4,6
Aus dem Siegenschen bei Holzkohlen aus Brauneisenstein mit einem Zusatz von Spath-eisenstein erblasen	1,03	3,62	4,65
Von Malapane (Oberschlesien) aus Sphärosiderit bei Holzkohlen erblasen	0,75	3,15	3,9
Von der Königshütte (Oberschlesien) aus schrigem Brauneisenstein bei Roheisen erblasen	0,58	2,57	3,15
Eben daher von einem weniger hitzigen Gange des Ofens	0,95	2,70	3,65

H. u.



Capitel III.

Zinn; binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Zinn.

(Lat. Stannum. Franz. Étain.)

1750. Das Zinn war schon in den frühesten Zeiten bekannt; es erklärt sich dieses auch aus der Beschaffenheit ihrer Minern, welche, da sie gewöhnlich reines Zinnoryd. ab, äußerst leicht mittelst Kohle bei etwas höherer Temperatur reducirbar sind. Das Zinn wurde von den alten Chemikern Jupiter genannt und seine Eigenschaften, sowie seine wichtigsten Verbindungen schon ziemlich genau von ihnen untersucht. Das chemische Verhalten des Zinns hat große Ähnlichkeit mit dem des Titans, übrigens aber unterscheiden beide im reinen Zustande wesentlich von einander. Alle Verbindungen sind mit den entsprechenden Titanverbindungen isomorph.

Das Metall ist weißer als Silber, aber bei reflectirtem Lichte erscheint es etwas gelblich; zerstört man vollends das glatte größtentheils von seiner Oberfläche reflectirte Licht, so scheint es messinggelb. Das Zinn hat etwas Geruch und Geschmack, vorzüglich wenn man es reibt; es wiegt nach Lavoisier und Kupfer 7,291 und gewalzt steigt das specif. Gewicht auf 7,299. Es ist sehr hämmerbar und kann unter einem Hammer zu sehr dünnen Blättern (Zinnfolie) ausgepresst werden. Zähigkeit besitzt es wenig und läßt sich deshalb nicht in Draht ziehen; auch ist es sehr weich und gar nicht elastisch.

Dieses Metall schmilzt nach Guyton-Morveau bei 210°, nach Lampadius bei 219° und nach Crighton

bei 228°; die letzte Angabe ist wohl die richtigste. Wird es in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so erscheint es durchaus feuerbeständig; geht aber ein Luftstrom über das geschmolzene Metall hinweg, so verdampft es etwas.

Beim langsamen Erkalten krystallisirt das Zinn in Rhomboedern, welche besonders schön hervortreten, wenn man das geschmolzene und nur zur Hälfte bereits wieder erkaltete Metall ausgießt, wie dieß beim Wismuth geschieht. Wird eine Zinnstange gebogen, so hört man ein eigenthümliches Geräuch, das Knirschen oder Schreien; je reiner und krystallinischer das Metall ist, desto mehr tritt diese Eigenschaft hervor, verliert sich aber nach und nach durch wiederholtes Biegen fast gänzlich. Vermöge der krystallinischen Structur des Zinns eignet sich dasselbe besonders zur Hervorbringung des Metallmors (*moiré metallique*); man behandelt nämlich die Oberfläche mit einer Säure, wodurch das krystallinische Gefüge des Metalls sichtbar wird. Proust, der diese Thatsache zuerst beobachtete, überzeugte sich aber, daß schon die Anwesenheit einiger Procente Blei diese Eigenschaft zerstört, oder daß wenigstens nur kleine krystallinische Knötchen statt schönem Mor erscheinen.

Das käufliche Zinn kann mehrere fremdartige Metalle enthalten, nämlich Arsenik, Antimon, Wismuth, Kupfer, Eisen, Blei und Zink, und dann ist es spezifisch schwerer als das

ch andern Farben mit dem Pinsel aufgetragen. Wenn trocken ist, hat es das Ansehen einer gewöhnlichen grünen Sferfarbe, allein durch Poliren mit dem Achat nimmt es nen Metallglanz an, und verliert diesen Stich ins Grüne. rzieht man es nachher mit einem farblosen oder durch- igen gelben Firniß, so gleicht es einem Silber- oder Gold- rzug. Man verzinnt gewöhnlich das Eisen auf diese ise, welches eine schöne Politur annimmt, wenn das Zinn zubereitet worden; sind aber die Zinnkörnchen etwas zu ß, so läßt es sich nicht gut poliren, hat man dagegen zu igt Bogelleim genommen, so bröselst sich die Masse ab. : so überzogenen Gegenstände widerstehen sehr gut der irtung der Luft.

1751. Das Zinn hat zweierlei Drydationsstufen. Das ydul ist eine schwache Basis und das Dryd eine schwache iure. In gewöhnlicher Temperatur wirkt die atmosphä- che Luft nicht auf das Zinn, dagegen oxydirt es sich schnell erhigten Zustande und bildet Drydul, so lange nämlich s Metall noch nicht gänzlich verbrannt ist; ist alles Me- l aber verschwunden, so verwandelt sich das Drydul all- hlig in Dryd bei fortgesetzter Erhizung.

Das Zinn zersezt das Wasser nur in der Rothglühhiße o verwandelt sich dann in Dryd. Es zersezt auch unter irtung mehrerer Säuren das Wasser, wobei sich dann ydul bildet und Wasserstoff entweicht. Das sich entbin- de Wasserstoffgas hat einen eigenthümlichen Geruch, der hl von etwas Arsenikwasserstoffgas herrühren mag. Die pterensäure wirkt, je nach ihrer Konzentration, sehr vers- iedenartig auf das Zinn. Sehr schwache Säure löst die-

Metall auf und bildet damit Drydul- und Drydsalz. die Säure dagegen konzentriert, so bildet sich nur Zinn- yd, wobei sich Stickstoffoxyd und Drydul oder Stickstoff bindet; zugleich wird das Wasser zersezt und Ammoniak eugt, indem der Stickstoff mit dem Wasserstoff desselben sich reinigt. Die verdünnte Schwefelsäure wirkt sehr schwach f das Zinn ein; konzentriert aber äußert sie nur eine Wir- ng unter Beihilfe der Wärme; sie zersezt sich dann zum heil und es bildet sich schwefelsaures Zinnoxyd. Die liquide

schweflichte Säure bildet mit Zinn unterschweflichtsaures Zinnorydul. Die Salzsäure löst dieses Metall vorzüglich in der Wärme schnell auf und bildet Chlorür damit. Sehr kräftig wirkt das Königswasser darauf ein und bildet Chlorid. Die Erfolge dieser Reaction sind verschieden. Herrscht die Salzsäure vor, so erzeugen sich bloß Chloride, ist aber die Salpetersäure vorherrschend, so erhält man neben den Chloriden auch Dryd. Die Phosphor- und Arseniksäure wird durch das Zinn zersetzt. Vegetabilische Säuren wirken nur sehr schwach darauf ein.

Die Alkalien bewirken vermöge ihres Strebens, sich mit Zinnoryd zu verbinden, die Drydation dieses Metalls. In Luft zugleich anwesend, so geschieht die Drydation auf Kosten des Sauerstoffs derselben; findet dagegen die Einwirkung bei Ausschluß derselben Statt, so wird das Wasser zersetzt und man erhält Wasserstoffgas. Die oxydirenden Salze greifen das Zinn heftig an. Salpetersaures Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Zinnblättchen in Berührung gebracht, oxydirt dieses schnell selbst unter Lichtentwicklung. Man nimmt das Salz als Pulver, streut es auf die Folie, befeuchtet durch einige Tropfen Wassers und wickelt dasselbe ein; die Reaction beginnt nun sogleich. Salzsaures Ammoniak wird in der Wärme durch das Zinn ebenfalls zersetzt. Proust, der diese merkwürdige Reaction beobachtete, fand das Wasserstoff und Ammoniak sich dabei entbindet; dabei

absorbirt, an der Luft erhitzt Sauerstoff und glimmt gleich einem Schwamm. Es besteht aus 1 At. Zinn = 739,29 und 1 At. Sauerstoff = 100 und enthält in 100 Thl. 88,06 Z. und 11,94 S.

In Alkali und Ägnatron löst es sich leicht auf. Wird die Auflösung zwölf bis vierzehn Tage sich selbst überlassen, so setzt sich daraus nach Proust krySTALLINISCHES Zinn ab und es bleibt zinnsaure Pottasche in der Auflösung. Die Säuren lösen das Zinnorydul auf, vorzüglich leicht aber dessen Hydrat. Man stellt das Drydul rein dar, indem man das Hydrat rothglüht. Das Drydulhydrat ist weiß; getrocknet erhält es sich an der Luft unverändert, feucht aber absorbirt es deren Sauerstoff. Man bereitet es durch Fällen des Zinnschlerüß mittelst kohlensauren Kalis oder Natrons. Die Kohlensäure entweicht und das Hydrat des Dryduls fällt nieder. Bei 80° kann es getrocknet werden, ohne sich zu verändern; allein bei 100° zerfällt es sich. Glüht man es in einer Kohlen säureatmosphäre roth, so verwandelt es sich in reines Drydul.

Das Zinnorydul für sich wird nicht angewendet, wohl aber dessen Salze.

Zinnoryd oder Zinnsäure.

(Synon. Zinnasche. Lat. Stannum oxydatum, Acidum stannicum. Franz. Deutoxide ou peroxide d'étain, Acide stannique.)

1753. Das reine geglühte Zinnoryd ist weiß, zuweilen erscheint es auch gelblich, dann enthält es aber Eisenoryd. Durch Erhitzen wird es dunkler und färbt sich allmählig gelb und zuletzt sogar braun; beim Erkalten jedoch verliert es diese Farbe wieder und wird weiß. Es ist unschmelzbar; sein spez. Gew. ist nach Boulay 6,78 bis 6,9.

Dieses Dryd verbindet sich leicht mit den Basen und spielt sonach die Rolle einer Säure; sehr schwierig geht es dagegen Verbindungen mit den Säuren ein, namentlich wenn es zuvor geglüht worden. Auf trockenem Wege verbindet es sich stets mit den Alkalien. Wir stellen es deshalb zu den

schwachen Säuren. Es ist zusammengesetzt aus 1 At. Zinn = 735,29 und 2 At. Sauerstoff = 200, somit enthalten 100 Thl. 78,62 Z. und 21,38 S.

Man erhält das Zinnoryd am wohlfeilsten durch Glühen des Zinns an offner Luft, und dann heist es Zinnasche. Will man dieses Dryd noch reiner darstellen, so erhitzt man ein Gemenge von Quecksilberoryd und Zinnamalgam bis zur Rothglut; hierbei verflüchtigt sich das Quecksilber und die Zinnsäure bleibt rein zurück. Auch durch Erhitzen des Zinnorydhydrates läßt sich das Dryd darstellen. Dieses Hydrat enthält 2 At. Wasser und besteht in 100 aus 89,3 Zinnoryd und 10,7 W. Es ist ganz weiß und leicht zerseßbar in der Hitze. Man bereitet es, indem man Zinn durch überschüssige verdünnte Salpetersäure behandelt und dann abdunstet, wobei es als ein weißer körniger Rückstand bleibt. Auch durch Fällung des Zinnchlorides mittelst Ammoniak oder überschüssigen kohlensaurem Natron läßt sich dieses Hydrat darstellen. Jede dieser Bereitungsarten liefert aber ein mit verschiedenen Eigenschaften begabtes Dryd. Berzelius stellte hierüber genaue Untersuchungen an, welche viel Licht über sehr wichtige Punkte der chemischen Geschichte des Zinns, so wie über die Bereitung der in der Färberei angewendeten Zinnauflösungen verbreiten.

1754. Das durch Salpetersäure dargestellte Zinnoryd,

gebildete zinnsaure Salz durch überschüssig zugefügte Salzsäure zersetzt.

Das durch Ammoniak gefällte Dryd löst sich leicht in Salpetersäure auf, aber die erhaltene Auflösung trübt sich schon bei 50°; sie trübt sich jedoch nicht so leicht durch Erwärmung, wenn sie salpetersaures Ammoniak enthält. Sich selbst überlassen, wird sie auch bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit trübe; doch auch in diesem Falle verhindert die Anwesenheit des salpetersauren Ammoniaks die Trübung. Dieses Dryd löst sich leicht in Salzsäure auf und die Auflösung trübt sich beim Erhitzen nicht, so wie auch ein Säureüberschuß nun keine Fällung erzeugt.

1755. Das Zinn kommt in der Natur nur als Dryd und als ein Doppelsulphurid von Zinn und Kupfer vor, und zwar immer in den ältesten Gebirgsformationen. Theils zeigen sich die Zinnerze in Gängen und stockförmigen Massen angehäuft, theils auch im Gebirge selbst zerstreut; man findet dieselben vorzugsweise in England, Sachsen, Böhmen und Ostindien. In Mexiko findet man auch sehr reines Zinnoryd und zwar im aufgeschwemmten Lande. Frankreich hat gleichfalls Zinnminen aufzuweisen, allein sie sind nicht gewinnungsfähig; man fand deren in Piriac in der Bretagne, und Seisenzinn im aufgeschwemmten Lande an der Meeresküste. Auch im Departement Haute-Vienne hat man mehrere Zinngänge entdeckt.

Das Zinnoryd kommt als Zinnstein in Gesellschaft mit arsenikhaltigem Schwefeleisen und Schwefelkupfer, mit Wolfram und Molybdän vor. Es ist rothbraun oder grünlich und hat bisweilen das Ansehen des Rutil's oder Titanorydes, welches isomorph mit ihm krystallisirt. Am häufigsten ist es undurchsichtig, zuweilen aber auch durchscheinend. Im reinen Zustand würde es farblos seyn, allein etwas Eisen färbt es. Glüht man es mit Alkali, so verwandelt es sich in zinnsaures auflösliches Kali. Die Säuren greifen es nicht an, wodurch man in den Stand gesetzt wird, es von Substanzen zu scheiden, welche dadurch aufgelöst werden.

Es folgen hier Analysen von einigen Zinnsteinvarietäten:

	Von Altkirch in Cornwallis (1).	Von Schladtenwald in Böhmen (1).	Von Mexiko (1).	Polizian (3) in Schweden. (4)	Von Finsbo
Zinnoryd . .	99,00 . . .	99,5 . . .	95,0 . . .	91 . . .	93,6
Eisenoryd . .	0,25 . . .	0,5 . . .	5,0 . . .	9 . . .	1,4
Manganoryd .	0,00 . . .	— . . .	— . . .	— . . .	0,8
Kieselerde . .	0,25 . . .	— . . .	— . . .	— . . .	—
Tantaloryd .	0,00 . . .	— . . .	— . . .	— . . .	2,4
	100,0	100,0	100,0	100	98,3

Zinnchlorür.

(Synon. Chlorzinn im Minimum, salzsaures Zinnorydul (mit Wasser), Zinnbutter.

Lat. Stannum chloratum. Franz.

Protochlorure d'étain.)

1756. Wird das Zinn mit kochender Salzsäure behandelt, so zerfällt diese Säure und verwandelt sich in Chlorür, indem sich stinkendes Wasserstoffgas entbindet. Die concentrirte Auflösung liefert schöne nabelförmige Krystalle, welche Krystallwasser enthalten. Erhitzt man diese Krystalle in verschlossenen Gefäßen, so verlieren sie ihr Wasser und verwandeln sich größtentheils in wasserfreies Chlorür; hierbei zerfällt sich aber stets etwas Wasser und Chlorür, weshalb etwas Salzsäure und Zinnoryd gebildet wird. Der größte Theil des Chlorürs verflüchtigt sich jedoch unverändert, wenn man die Retorte bis zur Rothglut erhitzt.

Dieses Chlorür schmeckt süßlich, ist schmelzbar und im

ung von Chlorid und Dryd dieses Metalls. Diese Veränderung findet so rasch statt, daß wenn man Zinnchlorür in lufthaltigem Wasser aufzulösen versucht, sich die Flüssigkeit augenblicklich trübt. Man muß deshalb das Chlorür gegen den Zutritt der Luft möglichst zu verwahren suchen. Das Zinnchlorür kann in ziemlich großen Octaedern krystallisiren; allein im Handel findet man es nur nadelförmig, weil die Auflösungen so stark eingedampft werden, daß sie beim Erkalten ganz erstarren und somit nur undeutlich krystallisiren. Es riecht eigenthümlich.

Im Handel ist diese Verbindung als Zinnsalz bekannt. In der Färberei wird es als Beizmittel für die violetten Farben angewendet, deren Glanz es sehr erhöht. Zur Bereitung des Cassius'schen Goldpurpurs ist es ebenfalls erforderlich. Es besteht aus 1 *At.* Zinn = 735 und 2 *At.* Chlor = 442, oder es enthält in 100 *Thl.* 62,5 *Z.* und 37,5 *Ch.*

Dieses Chlorür absorbirt sehr leicht noch mehr Chlor und wird dadurch in Chlorid verwandelt. Eine Menge Körper verwandeln es ebenfalls in Chlorid oder in Dryd, entweder schon durch den einfachen Kontakt oder unter Mitwirkung der Wärme. Z. B. die Eisenorydsalze werden so gleich in Drydulsalze verwandelt, wenn man sie mit Zinnchlorür zusammenbringt. Die blauen Kupferorydsalze verwandelt es in Kupferchlorür; die Dryde, Chloride und fast alle Salze des Quecksilbers verwandelt es in metallisches Quecksilber; mit Goldauflösung erzeugt es den Goldpurpur, der wahrscheinlich sehr fein zertheiltes Gold enthält. Die Arseniksäure wird dadurch in arsenichte Säure und endlich sogar in Arsenik verwandelt. Die Chromsäure wird in grünes Dryd reduziert; die Mangansäure und alle Manganoryde verwandelt das Zinnchlorür in Drydul. Die Molybdän- und Wolframsäure werden in blaue molybdänige Säure und Wolframunteroryd verwandelt. Das Silberoryd, die Antimonoryde und das Zinkoryd werden dadurch zu Metall reduziert. Erhitzt man das Zinnchlorür mit Salpetersäure, so findet eine äußerst heftige Reaktion statt. Bei allen diesen Einwirkungen wird das Chlorür selbst in Chlorid verwandelt, indem es die Hälfte seines Zinngehaltes abgiebt, der selbst Chlorid bildet, wenn

die darauf reagirende Substanz Chlor enthält, oder der auch in Zinnoryd übergeht, wenn der damit in Berührung gebrachte Körper Sauerstoff einschließt. Der Schwefel zerlegt dieses Chlorür, indem sich Doppelschwefelzinn und Zinnchlorid bildet.

Um das Zinnchlorür zu bereiten, setzt man ein Steinzeuggefäß mit granulirtem Zinn in ein Sandbad; man gießt etwas Salzsäure darauf und rührt die Zinnkörner um, damit sie möglichst mit der Säure und Luft in Berührung kommen. Nach einigen Stunden gießt man so viel Salzsäure nach, daß die ganze Menge vier Theile gegen 1 Thl. Zinn beträgt. *) Es entsteht eine lebhaftere Wasserstoffgasentwicklung, die man durch allmähliges Erwärmen zu unterhalten sucht. Indem man nach und nach stärker erhitzt, bildet sich endlich eine concentrirte, ganz gesättigte Auflösung von ungefähr 45°. Diese läßt man einige Stunden ruhig stehen, zieht die klare Flüssigkeit davon ab und läßt sie krystallisiren. Nach ein paar Tagen wird die Mutterlange abgegossen und auf's Neue durch Abdampfen concentrirt; liefert dieselbe durch wiederholtes Abdunsten keine Krystalle mehr, so verwendet man sie zur Darstellung des Chlorides. Zu welchem Endzwecke man einen Strom von Chlor bis zur vollständigen Sättigung durchleitet.

Das Zinnchlorür spielt die Rolle einer Säure. Apjohn lehrte eine Verbindung kennen, welche aus 1 At. Zinn-

Zinnchlorid.

(Synon. Salzsäures Zinnoryd. Libav's rauchender Geist. Lat. Stannum perchloratum. Franz. Bichlorure d'étain. Liqueur fumante de Libavius.)

1757. Das wasserfreie Zinnchlorid ist eine an der Luft weiße Dämpfe ausstoßende Flüssigkeit. Es ist farblos, durchsichtig und schwerer als Wasser, siedet bei 120° und läßt sich unverändert destilliren. Nach angestellten Versuchen ist die Dichtigkeit des Dampfes 9,2; der Rechnung zufolge wäre sie aber 8,99.

Das Zinnchlorid ist im Wasser vollkommen auflöslich und verbindet sich auch leicht damit, indem es ein Hydrat bildet, woraus sich die Entstehung der dicken Dämpfe erklären läßt. Dieser Umstand erklärt auch genügend, warum es beim Hinzufügen von etwas Wasser plötzlich erstarrt und krystallinische Form annimmt. Man vernimmt im Vereinigungsmoment beider Körper eine Art Knistern; fügt man mehr Wasser hinzu, so löst sich die Masse auf. Dampft man das Zinnchloridhydrat ab, so verliert es anfangs einen Theil seines Wassers, später aber wird das noch rückständige Wasser zersezt; es entbindet sich Wasserstoffgas und Zinnoryd bleibt zurück. Außerdem aber erzeugt sich wieder viel Zinnchlorid. Diese Verbindung besitzt nicht die Eigenschaft Körper zu reduciren wie das Zinnchlorür, es reagirt deshalb nicht auf die Eisenoryd- und Quecksilbersalze u.; ebensowenig färbt oder fället es die Goldauflösung purpurn. Es besteht aus 1 At. Zinn = 755 und 4 At. Chlor = 884 oder enthält in 100 Thl. 45,5 Zinn und 54,5 Ch.

Ehedem stellte man es durch Destillation eines Gemenges von 2 Thl. pulverisirtem Zinnamalgam und 4 Thl. Quecksilbersublimatpulver dar. Ein Antheil Zinn legirt sich mit dem Quecksilber und bleibt in der Retorte, während ein anderer Antheil sich mit Chlor vereinigt und in die Vorlage übergeht.

Setzt bereitet man es, indem man trocknes Chlor über fast rothglühendes Zinn streichen läßt. Zu diesem Endzweck

richtet man eine mit Chlورcalcium gefüllte Röhre oder einen tubulirten Ballon vor und läßt das Chlorgas durchgehen, um es zu trocknen. Von da aus leitet man es über das erhitzte Zinn, welches sich nach und nach damit verbindet und Zinnchlorid bildet, das in die an die Retorte angelegte tubulirte Vorlage geht und sich daselbst verdichtet. Das so bereitete Zinnchlorid ist stets gelb und enthält Chlор aufgelöst. Man digerirt es einige Tage lang mit Zinnfeilspähnen und destillirt nachher vorsichtig, um das möglicherweise darin vorhandene Chloreisen nicht auch zu verflüchtigen.

Das aufgelöste Zinnchlorid ist leichter zu bereiten. Man läßt einen Strom Chlор in eine Zinnchlorürsolution streichen und fährt damit so lange fort, bis die Auflösung eine Goldsolution nicht mehr färbt; hierauf wird die Masse hinreichend konzentriert. *)

1758. Man stellt das Zinnchlorid noch einfacher und leichter durch Königswasser dar, allein da dieses Verfahren gewöhnlich nur zu technischem Behufe angewendet wird, so soll später davon die Rede seyn.

Lange schon ehe man wußte, auf welche Weise das Königswasser auf das Zinn einwirkt, bereitete man in den Färbereien Zinnauflösungen zum Scharlachfärben mittelst verschiedener Gemenge, die als eine Art von Königswasser anzusehen sind. Diese Gemenge können füglich in vier Abtheilungen gebracht werden.

- 1.) Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure,
- 2.) Gemenge von Salpetersäure und Salmiak,
- 3.) Gemenge von Salpetersäure und Kochsalz.
- 4.) Gemenge von Salzsäure und Salpeter.

Zuweilen vereinigt man diese Gemenge mit einander. Das Produkt würde stets Zinnchlorid seyn, wenn man die Stoffe im erforderlichen Verhältniß nähme. Dieses Chlorid aber kann eine Verbindung entweder mit dem Kochsalz oder dem Salmiak bilden, was bei der Anwendung einen Unterschied macht und weshalb auch die Vorschriften mit reiner Säure oder mit beigemengtem Salze scharf von einander zu trennen sind. In einigen Gemischen findet sich ein Ueberschuß von Salpetersäure und dann bildet sich auch salpetersaures Zinn. Meistens aber ist zu wenig Salpetersäure vorhanden und dann erhält man immer Zinnchlorür. Der eigentliche Charakter der Zinnkomposition ist das gleichzeitige Vorhandenseyn von Zinnchlorür und Chlorid. Diese kann also enthalten

Zinnchlorid,

Doppelchloride von Zinn und Natrium oder

Zinnchloride mit Salmiak verbunden,

Salpetersaures Zinnorydul,

Zinnchlorür.

Für die verschiedenen Fälle, in welchen die Zinnkomposition angewendet wird, hat man die Vorschriften dazu näher anzugeben, denn zu jedem besondern Zweck hat man eigene Kompositionen nöthig.

Wir sind überzeugt, daß man statt der gewöhnlichen Zinnkomposition ein Gemenge nehmen könnte, welches sich immer auf dieselbe Weise bereiten ließe und mithin immer gleiche Beschaffenheit haben müßte. Man würde zu dem Ende eine bestimmte Menge Zinn in Salzsäure auflösen und nachher ein berechnetes Quantum Chlor hinein streichen lassen, welches einen Theil des Chlorürs in Chlorid verwandelte. Damit diese Auflösung unveränderlich bliebe, würde man sodann nur Salmiak hinzufügen dürfen.

Das Zinnchlorid kann viele Doppelchloride bilden. Nur eines derselben ist näher untersucht worden. Apjohn fand

bei einem Färber Krystalle aus Zinnchlorid und Salmiak zu gleichen Atomen mit einander verbunden. Es waren regelmäßige Octaeder, welche an der Luft sich nicht veränderten und im kalten Wasser sich auflösten. Die Auflösung röthete das Lakmus und trübte sich beim Kochen. Mit Cochenille giebt sie ein schönes Scharlachroth.

Bromzinn. (Bromures d'étain.)

1759. Kommt das Zinn mit Brom in Berührung, so verbrennt es und bildet damit Zinnbromid. Dieses ist weiß, leicht schmelzbar, flüchtig und raucht an der Luft etwas. Im Wasser löst es sich ohne merkliche Erwärmung auf. Von der Schwefelsäure wird es selbst in der Wärme nicht angegriffen, sondern schmilzt nur und sinkt darin unter. Die Salpetersäure zerlegt es und macht das Brom daraus frei. Es besteht aus 1 At. Zinn = 735 und 4 At. Brom = 1956.

Löst man Zinn in Bromwasserstoffsäure auf, so entbindet sich Wasserstoff und Zinnbromür wird gebildet. Dieses ist auflöslich und kann durch Abdampfen in starrer Form erhalten werden. Es besteht aus 1 At. Zinn = 735 und 2 At. Brom = 978.

Jodzinn. (Jodures d'étain.)

1760. Läßt man Joddämpfe über erhitztes Zinn streichen, so erhält man Zinnjodid, eine schmelzbare, im Striche

pyriten Nadeln. Boulay fand darin 1 At. Zinn = 735
 u. 2 At. Zink = 1566.

In feuchter Luft verwandelt sich das Zinniodür in
 Zinnoryd und Jodwasserstoffsäure. Es spielt die Rolle einer
 Säure und vereinigt sich mit basischen Jodiden zu eigenthüm-
 lichen Salzen, welche Boulay untersucht hat. Diese Dop-
 peliodide bilden sich entweder durch direkte Vereinigung des
 Zinniodürs mit Jodalkalimetallen, oder indem man Zinniodür
 mit überschüssigem alkalischen Jodid behandelt.

Einfach-Schwefelzinn. (Protosulfuro d'étain.)

1761. Es ist grau metallisch glänzend und erscheint in
 nadeligen, nadel förmigen Krystallen. In der Rothglut schmilzt
 . Man bereitet es durch direkte Vereinigung der Bestand-
 theile, allein da es sich leicht mit Ueberschuß von Zinn ver-
 einigt, so läßt es sich bei der ersten Operation nur schwie-
 rig rein darstellen. Erhitzt man ein Gemenge von Zinn und
 Schwefel, so erglüht die Masse und ein Theil Schwefel ver-
 schtigt sich, indem ein Gemenge von Schwefelzinn und
 Zinn zurückbleibt. Dieser Rückstand wird pulverisirt mit
 einem Ueberschuß von Schwefel gemengt und aufs Neue er-
 hitzt, bis das Schwefelzinn vollkommen schmilzt. Nun ist
 die Verbindung rein. Auch durch Rothglühen des Doppel-
 schwefelzinns läßt sich das Einfachschwefelzinn darstellen.

Diese Verbindung wird im Feuer nicht weiter zerlegt;
 in der Luft erhitzt verwandelt sie sich in schweflichte Säure
 und Zinnorydul oder Dryd. Durch Behandlung mit Schwefel
 in der Rothglühhitze wird es Anderthalbschwefelzinn.
 Durch Quecksilbersublimat verwandelt es sich in Zinnchlorür und
 Quecksilber, indem das Quecksilber frei wird. Die Salzsäure
 zersetzt dasselbe auf und bildet Schwefelwasserstoff und Zinn-
 chlorür. Daraus ergibt sich, daß das Schwefelzinn aus
 1 At. Zinn = 735 und 1 At. Schwefel = 201 besteht.

Dieses Schwefelmetall ist nicht sauer, wenigstens geht
 keine bemerkenswerthe Verbindung mit den alkalischen
 Schwefelmetallen ein. Das hydratische Schwefelzinn erhält

man durch Vermischen eines einfachen Schwefelalkalimetalls mit einer Auflösung von Zinnchlorür. Der Niederschlag ist chokoladebraun und sehr charakteristisch für alle Zinnorybfalze.

Anderthalb-Schwefelzinn. (Sequisulfure d'étain.)

1762. Berzelius machte zuerst auf dieses Sulfurid aufmerksam, welches bisher die Chemiker immer mit dem Doppelsulfurid verwechselten. Es ist dunkelgrau, metallisch glänzend. Im starken Feuer entbindet sich Schwefel daraus und es bleibt dann Einfachschwefelzinn zurück. Durch Salzsäure wird es angegriffen und es bildet sich damit Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür, während zugleich viel Doppelschwefelzinn zurückbleibt. Es verhält sich demnach wie das Anderthalbschwefeleisen und besteht aus 2 At. Zinn = 1470 und 3 At. Schwefel = 603.

Berzelius bereitet es, indem er das Einfachschwefelzinn mit dem Drittel seines Gewichtes Schwefel mengt und so lange rothglüht, bis kein Schwefel mehr fortgeht. Da das Gemenge Schwefelüberschuß enthält, so ist klar, daß Doppelschwefelzinn entsteht, wenn es sich anders unter diesen Umständen bilden kann.

lösliches schwefelsaures Zinnoryd verwandelt. Wird es dem doppelten Gewichte Salpeter gemengt und rothgeht, so ist die Zersetzung von einer gewaltsamen Explosion leitet.

Das Musivgold löst sich in Schwefelalkalimetallen auf, es sich ein Schwefelsalz bildet. Man benützt dieses Verhältniß, um bei Analysen das Zinn vom Eisen, vom Mangan, wie überhaupt von denjenigen Metallen zu scheiden, welche in Schwefelalkalimetallen auflöselichen Sulfuride bilden. Man bringt die Drydgemenge mit einem Ueberschuß an Schwefelalkalimetall zusammen, welches alle Dryde in Sulfuride verwandelt und das Zinnsulfurid dann auflöst, ohne auf die übrigen zu reagiren. Das Musivgold ist so leicht in diesen Sulfuriden auflöslich, daß es sich in schwewasserstoffsauren Schwefelverbindungen unter Schwefelwasserstoff-Entbindung auflöst.

Das flüssige Alkali wirkt auf das Musivgold wie auf Schwefelantimon; es löst nämlich in der Wärme diesen Körper ruhig auf und färbt sich grünlich, indem sich ein Doppelsulfid von Kalium und Zinn nebst zinnsaurem Kali bildet. Eßt man nun Salzsäure hinzu, so erscheint das Musivgold wieder, aber als Hydrat. Das Musivgold ist zusammengesetzt aus 1 At. Zinn = 735,29 und 2 At. Schwefel = 402,32 und enthält sonach in 100 Thl. 64,63 Z. und 35,37 S.

1764. Pelletier stellte viele Versuche über die Bestimmung dieses Schwefelzinns an und zeigte, daß man es auf verschiedene Weise erhalten kann. Die alten Chemiker bereiteten es mit Hilfe des Quecksilbers, indem sie davon, so wie von Zinn, Schwefel und Salmiak gleiche Theile anwendeten. Man bildet zuerst aus Quecksilber und Zinn ein Amalgam, pulverisirt dieses und mengt es nun mit dem Schwefel und Salmiak; das Gemenge wird in einen Schmelztiegel gebracht und mit einem durchlöcherten Deckel bedeckt. Diesen Tiegel setzt man nun sechs bis acht Stunden einem mäßigem Feuer aus, so daß sich der Salmiak gänzlich verflüchtigen kann. Nach Verlauf dieser Zeit findet man den Tiegel mit schönem, krystallinisch-schuppigem Musivgold angefüllt. Sollte die Temperatur etwas zu hoch gewesen seyn, so würde sich etwas Musiv-

gold zersezt haben und man hätte dann Einfachschwefelzinn als Rückstand. Wäre dagegen die Temperatur zu niedrig gewesen, so bliebe Schwefel und Salmiak mit dem Musfingolde gemengt. Fast immer enthält die obere Schicht des Produktes diese beiden Substanzen in merklicher Menge; man hebt sie dann nur ab und wendet sie bei der nächsten Operation wieder an.

Die Theorie dieser Reaktion ist zwar etwas verwickelt, aber doch klar. Das Zinn zersezt den Salmiak und bildet Chlorzinn, Wasserstoff und Ammoniak. Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel und erzeugt Schwefelwasserstoff, welcher sich wiederum mit dem frei gewordenen Ammoniak vereinigt. Es bildet sich also schwefelwasserstoffsaures Ammoniak und dieses reagirt auf das Chlorzinn, indem es wieder Salmiak erzeugt und Schwefelzinn bildet. Da das Letztere fein zertheilt ist und mit überschüssigem Schwefel zusammenkommt, so geht es in Doppelsulfurid über. Es ist selbst nicht unwahrscheinlich, daß das hydrothionsaure Ammoniak sich mit Schwefel vereinigt, um ein geschwefeltes hydrothionsaures Ammoniak zu bilden, welches unmittelbar in Folge seiner Reaktion auf das Chlorzinn das Doppeltschwefelzinn erzeugen kann. Das Quecksilber verflüchtigt sich als Zinnober, aber ohne bei dieser Reaktion besonders wirksam zu seyn; ganz unnütz ist es jedoch nicht, denn da es sich schwefelt, so kann es seinerseits wieder Schwefel an das Zinn abgeben, und aus

ein Gemenge von gleichen Theilen Zinnseile, Schwefel und Salmiak sehr schönes Rußgold, wodurch bewiesen ist, daß das Quecksilber nicht so wesentlich ist, als man früher stets glaubte. Die aufgefundenen flüchtigen Produkte waren Salmiak, geschwefeltes hydrothionsaures Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Es geht daraus die Richtigkeit der oben aufgestellten Theorie hervor.

Ein Gemenge von gleichen Theilen Einfachschwefelzinn, Salmiak und Schwefel giebt dieselben flüchtigen Produkte und Rußgold. Berzelius behauptet, das Rußgold könne sich nur bei Anwesenheit von Salmiak bilden, welcher in der That auch immer ein Bestandtheil des Gemenges ist, das zur Bereitung des Rußgoldes angewendet wird. Um hierüber entscheiden zu können, müßte man die hier folgenden Versuche wiederholen, und untersuchen, ob sie Doppelschwefelzinn, oder wie behauptet wird, nur Anderthalbschwefelzinn geben.

Destillirt man nach Proust ein Gemenge von Zinnchlorür und Schwefel, so verflüchtigt sich viel Zinnchlorid. Der Schwefelüberschuß sublimirt sich und man findet am Boden der Retorte eine lockere und glänzende Masse von Rußgold, wovon ein Theil selbst oben in Form von goldenen Blumen sich angelegt hat. Proust versichert, daß es wahrtes Rußgold gewesen, und doch befand sich in dem angewendeten Gemenge kein Salmiak. Dieses Verfahren würde sehr ökonomisch seyn. Der nämliche Chemiker fand, daß 100 Zinnorydul und 50 Thl. Schwefel zusammen destillirt, schwefelichtsaures Gas und einen Rückstand von 120 Thl. Anderthalbschwefelzinn liefern. Die Reaktion findet unter Erglühen statt.

Nach Pelletier giebt die Destillation eines Gemenges von gleichen Theilen Einfachschwefelzinn und Zinnober metallisches Quecksilber und Rußgold. Letzteres zeigt sich freilich nur in kleiner Menge und mit viel Einfachschwefelzinn gemengt. Dieses vorgebliche Rußgold könnte aber auch Anderthalbschwefelzinn seyn.

Pelletier arbeitete auch nach Bullions Vorschrift und wandte die Rückstände fehlgeschlagener Operationen an, indem er sie wie Einfachschwefelzinn behandelte, welches

wirklich das Hauptprodukt solcher Arbeiten ist, bei welchen zu starkes Feuer gegeben wurde. Er brachte das Gemenge in einen weiten Schmelztiegel und füllte diesen nur zum dritten Theil damit. In den Tiegel wurde ein an mehreren Stellen ausgeschnittener Deckel so eingesetzt, daß er noch einen Zoll von der Masse entfernt war. Zuletzt wurde der Tiegel noch mit einem gewöhnlichen Deckel verschlossen und mit etwas Thon lutirt. Zwischen beiden Deckeln befand sich nun ein Raum, in welchem sich die Salmiakdämpfe verdichten konnten. Um nun eine mäßige und gleichförmige Temperatur zu erhalten, wurde dieser Tiegel in einen größern gesetzt und der Zwischenraum mit Sand gefüllt. Der also vorgerichtete Apparat kam unmittelbar auf den Rost eines Ofens zu stehen und wurde darin acht bis zehn Stunden rothglühend erhalten. Glaubt man, daß die Operation beendigt seyn könnte, so nimmt man die Deckel ab und untersucht das Musivgold. Sollte das Feuer noch nicht stark genug gewesen seyn, so legt man die Deckel wiederum darauf und fährt fort zu feuern.'

Man wendet das Musivgold zum Bestreichen der Reibzeuge der Elektrisirmaschinen und bei der Dekorationsmalerei an, um die Bronze nachzuahmen. *)

Nicht zu verwechseln mit dem Musivgold ist das hydratische Doppeltschwefelzinn, welches ganz andere Eigenschaften besitzt. Es ist blaßgelb, zerfällt sich im Feuer und lie-

Chlorid keinen Säureüberschuß hat, so bildet sich reines Doppelschwefelzinnhydrat. Auch durch Fällung des Zinnchlorids mit aufgelösten Schwefelalkalien erhält man diese Verbindung.

Selenzinn. (Sélénium d'étain.)

1756. Selen und Zinn verbinden sich unter Wärmeentwicklung mit einander. Das Zinn schwillt auf, wird aber nicht flüssig, und man erhält eine graue metallisch glänzende Verbindung. Dieses Selenzinn entläßt sein Selen, in der Hitze leichter als irgend ein anderes Selenid. Die Verbindung schmilzt dabei nicht, das Selen verflüchtigt sich und das Zinn bleibt als Dryd zurück, wenn man das Selenid an der Luft erhitzt hat.

Phosphorzinn. (Phosphure d'étain.)

1766. Schmelzt man ein Gemenge von gleichen Theilen feinen Zinnfeilspänen und saurem phosphorsaurem Kalk so lange in einem Tiegel bis die Masse vollkommen fließt, so erhält man nach Pelletier Phosphorzinn. Das Zinn oxydirt sich zum Theil auf Kosten der Phosphorsäure und der Phosphor verbindet sich dann mit dem andern Antheil des Zinns.

Das Phosphorzinn läßt sich hämmern, blättert sich aber leicht. Im frischen Schnitt hat es Silberglanz. Vor dem Löthrohr erhitzt verbrennt der Phosphor, und das geschmolzene Kügelchen überzieht sich mit glasiger Phosphorsäure. Nach Pelletier enthält diese Verbindung 12 Proz. Phosphor und ist sonach gebildet aus 2 At. Z. = 1470 und 1 At. Phosphor = 192.

Man kann dieselbe auch darstellen: 1.) wenn man Phosphorstückchen auf geschmolzenes Zinn wirft; 2.) indem man ein Gemenge von gleichen Theilen Zinnfelle und phosphorsaurem Ammoniak zusammenschmelzt; 3.) oder durch Schmelzen des Zinns mit mikrokosmischem Salz (Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und Ammoniak). Die Temperatur darf bis zur anfangenden Rothglut, nicht aber darüber gehen.

Arsenizinn. (Arséniure d'étain.)

1767. Man mengt Zinn und Arsenik und schmel in einem Tiegel, rührt dann wohl um und gießt die Masse aus. Die Legirung hat einen sehr starken Metallglanz, sehr spröde und läßt sich folglich leicht pulvern. In hoher Temperatur verliert sie ohne Zweifel einen Theil ihres Arsens, weshalb ihre Zusammensetzung sehr veränderlich ist. Es schien mir sehr schwierig zu seyn, das Arsenik mit Zinn gerade in solchem Verhältniß zu verbinden, daß neutrale Verbindung erzeugt wird. Nur basische Verbindungen gelang es mir zu erhalten. Die am besten krySTALLIRTE gab mit Salzsäure behandelt 2 $\frac{1}{2}$ Volume Wasserstoffgas und 1 Vol. Arsenikwasserstoff; sie enthielt demnach 4 Zinn = 2940 und 1 At. Arsenik = 470 oder in 100 86,2 Z. und 13,8 A.

Ehedem wandte man das Arsenizinn zur Bereitung des Arsenikwasserstoffgases an, allein es ist fast unmöglich eine Verbindung von Arsenik und Zinn darzustellen, welche reines Arsenikwasserstoffgas lieferte. Übrigens lösen sich Legirungen des Zinns mit Arsenik in kochender Salzsäure auf und geben veränderliche Gemenge von Wasserstoff und Arsenikwasserstoff, deren Zusammensetzung mit der Mischung der Legirung selbst im Verhältniß steht.

Zinnfalze. (Sels d'étain.)

salze in Drydsalze verwandeln und die Wolfram- und Molybdänsäure blau färben. Die einfachen Schwefelalkalimetalle fällen die Zinnorydsalze dunkel chokoladebraun, indem sich hydratisches Einfachschwefelzinn absetzt. Die Zinnorydsalze absorbiren den Sauerstoff der Luft sehr leicht und es bilden sich dann weiße basische Drydsalze. Das gelbe Cyaneisenkalium fället sie weiß.

Die Zinnorydsalze wirken nicht reduzierend; durch die einfachen Schwefelalkalimetalle werden sie schmutzig orangegelb und durch gelbes Cyaneisenkalium weiß gefällt. Diese Salze sind übrigens farblos und krystallisiren sehr schwierig. Kali und Natron bilden einen weißen Niederschlag von Zinnsäure, welcher sich in einem Ueberschuß des Alkalis wieder auflöst.

Da man die Zinnsalze noch nicht näher studirte, so ist hier noch eine Lücke in der unorganischen Chemie auszufüllen.

Schwefelsaures Zinn. (Sulfate d'étain.)

1769. Um schwefelsaures Zinnorydul darzustellen, gießt Berthollet konzentrirte Schwefelsäure auf konzentrirte Zinnchlorüraufösungen; es bildet sich ein weißer Niederschlag und Salzsäure geht als Gas fort. Dieser weiße Niederschlag kann in Wasser aufgelöst und dann durch gelindes Abdampfen zum Krystallisiren gebracht werden. Die längen säulenförmigen Krystalle sind schwefelsaures Zinnorydul. Dieses Salz ist weiß, wenig auflöslich und zersezt sich leicht im Feuer, indem sich schweflichte Säure und Zinnoryd bildet. Es läßt sich auch bereiten, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit einem Ueberschuß von metallischem Zinn erhitzt. Es entbindet sich schweflichte Säure und zugleich wird immer auch etwas Schwefel abgeschieden, woraus man auf gleichzeitige Zersetzung des Wassers und der Schwefelsäure schließen darf. Der Wasserstoff und die schweflichte Säure reagieren auf einander und bilden Wasser und Schwefel.

Erhitzt man Zinn mit einem Ueberschusse von konzentrirter Schwefelsäure, so entbindet sich schweflichte Säure und man erhält schwefelsaures Zinnoryd; dasselbe Salz bildet sich auch, wenn man schwefelsaures Zinnorydul mit konzentrirter Schwefelsäure erhitzt; dabei wird schweflichte Säure frei.

Endlich kann dieß Drydsalz auch durch direkte Vereinigung der Schwefelsäure mit Zinnoryd bereitet werden. Es krystallisirt nicht und erscheint, nachdem es bis zur Syrupsbildung eingedampft worden, beim Erkalten als glasartige, gelbe, zerfließliche Masse, welche durch Wasser in basisches und saures Drydsalz zerfällt. Vielleicht könnte man aus diesen beiden Salzen und aus schwefelsauren Alkalien beständigere Doppelsalze erzeugen, welche leichter als die einfachen Zinnsalze zu studiren seyn dürften.

Unterschweflichtsaures Zinn. (Hyposulfite d'étain.)

1770. Bringt man wäßrige schweflichte Säure und Zinn zusammen, so wird die erstere zersetzt, es scheidet sich Schwefel ab, und dieser verbindet sich zum Theil mit dem Metall und bildet Schwefelzinn. Das erzeugte Zinnoryd, ein anderer Antheil Schwefel und eine Portion schweflichte Säure vereinigen sich zusammen zu unterschweflichtsaurem Zinnorydul, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Noch hat man dieses Salz nicht näher untersucht.

Selenichtsaures Zinn. (Sélénites d'étain.)

1771. Das selenichtsaure Zinnoryd ist ein weißes Pulver, welches unlöslich im Wasser, aber auflöslich in konzentrirter

ser setzen. Die Säure und das Wasser zersetzen sich gleichzeitig. Der Stickstoff und der Wasserstoff werden frei und vereinigen sich nun mit einander zu Ammoniak, welches mit der Salpetersäure ein Salz bildet. Zugleich bildet sich salpetersaures Zinnorydul. Da bei dieser Reaktion kein Gas frei wird, so läßt sich leicht nachweisen, in welchem Verhältniß diese Produkte sich erzeugt haben müssen, nämlich:

Angewendete Atome.

8 At. Zinn

10 At. Salpetersäure

6 At. Wasser

Erzeugte Atome.

8 At. salpetersaures Zinnorydul.

1 At. salpetersaures Ammoniak.

Es geht daraus hervor, daß ein Atom zersetzte Salpetersäure fünf Atome Sauerstoff zur Drydulbildung und zwei Atome Stickstoff liefert. Letztere vereinigen sich mit sechs Atomen Wasserstoff zu Ammoniak, während die aus dem Wasser frei gewordenen drei Atome Sauerstoff ebenfalls Zinnorydul bilden. Die acht Atome Drydul haben acht Atome Salpetersäure zur Bildung des salpetersauren Zinnoryduls nöthig. Die vier Volume Ammoniak aber geben ein Atom salpetersaures Ammoniak, indem sie sich mit einem Atom Salpetersäure vereinigen. Diese beiden Salze sind wahrscheinlich nicht mit einander chemisch verbunden, sondern nur gemengt. Die Flüssigkeit ist gelb, besitzt alle Eigenschaften eines Zinnorydulsalzes, zerfällt sich aber schnell, indem sich schon nach 24 Stb. weißes Zinnorydulhydrat abscheidet. Die Wärme befördert diese Zersetzung besonders, indem Drydulhydrat niederfällt, sich aber kein Gas entbindet. Das salpetersaure Zinnorydul besteht aus 1 At. Zinnorydul = 835 und 1 At. Salpetersäure = 677 oder enthält in 100 Thl. 55,3 S. und 44,7 Z.

Das salpetersaure Zinnoryd läßt sich leicht durch direkte Vereinigung seiner beiden nähern Bestandtheile darstellen. Am besten eignet sich dazu das durch Fällung des Zinnchlorids mittelst kohlensauren Alkalien erhaltene Zinnoryd. Die Auflösung dieses Salzes ist farblos, und krystallisirt nicht; durch Wasser wird es zerlegt, auch trübt es sich von selbst und vorzüglich durch Erwärmung. Dieses Salz kann Dop-

pellsalze bilden, der Beständigkeit nach zu schließen, welche es zeigt, wenn man es mit salpetersaurem Ammoniak mischt. Durch Wasser wird es dann in der Kälte nicht mehr zersezt; in der Wärme findet zwar noch eine Zersezung statt, allein schon minder leicht. Es fällt durch die Einwirkung des Wassers stets Zinnorydhydrat daraus nieder.

Einige Chemiker behaupten, man könne dieses Salz auch erzeugen, wenn man das Metall mit hinreichend starker Salpetersäure behandle. Man nehme Säure von 20°, werfe von Zeit zu Zeit dünne Zinnblättchen hinein und warte mit dem Hinzuthun einer neuen Portion, bis sich die vorige immer wieder aufgelöst hat. Das so erzeugte Salz kann jedoch zugleich Drydul enthalten, so wie es auch immer mit salpetersaurem Ammoniak gemengt ist; übrigens ist der Absatz von Zinnoryd hierbei schwer zu verhindern.

Wendet man Säure von 15 bis 30° B. an, so erhält man nur Zinnoryd, welches sich vollständig daraus absezt.

Die darüber stehende Flüssigkeit enthält nur salpetersaures Ammoniak, ohne eine Spur von Zinn. Bei dieser heftigen Reaktion erzeugt sich Stickstofforydgas, Stickstofforydul und freier Stickstoff, während sich die Masse zugleich stark erhitzt.

Salpetersäure von 1,43 spez. Gew. wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Zinn gar nicht ein (325).

Alkalien bilden mit Zinnorybdsalzen einen weißen Niederschlag. Die Arseniksäure vermag dagegen diejenigen Zinnsalze nicht zu fällen, welche eine Mineralsäure enthalten; essigsaures Zinnorybdsalz wird aber von ihr gefällt.

Boraxsaure Zinnsalze. (Borates d'étain.)

1775. Sie werden durch doppelte Wahlverwandtschaft erzeugt und verhalten sich wie die phosphorsauren Zinnsalze.

Kohlensaure Zinnsalze. (Carbonates d'étain.)

1776. Diese existiren nicht, denn wenn die Zinnchloride mit kohlensauren Alkalien gefällt werden, so erhält man nur Hydrate der beiden Zinnorydationsstufen. Berzelius fand jedoch, daß wenn man die Zinnsäure mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali übergießt, sie beim Auswaschen mit Wasser eine milchige Flüssigkeit bildet, die durchs Filter läuft. Dieses Verhalten erschwert die Zinnanalysen, wenn man nämlich die Fällung mit kohlensauren Alkalien vornimmt, denn fügt man von diesen einen Überschuss hinzu, so erlangt das Zinnorydhydrat die Eigenschaft mit dem Waschwasser durchs Filter zu laufen.

Diese Erscheinung ist zwar nicht von der Bildung eines kohlensauren Zinnsalzes abhängig, allein sie rührt doch von der Gegenwart des Alkali's her, welches sich mit dem Zinnoryd verbindet und ein auflösliches zinnsaures Salz bildet. Die dem so verbrauchten Alkali entsprechende Kohlensäure bildet dann mit einem andern Antheil kohlensauren Alkali ein Doppelt-kohlensaures Salz. Das erhaltene zinnsaure Alkali giebt nur mit destillirtem Wasser eine milchige Flüssigkeit; ist aber ein Salz oder auch nur kohlensaures Kali zugegen, so fällt es sogleich zu Boden.

Zinnsaure Salze. (Stannates.)

1777. Guyton Morveau, der die Reaktionen des Zinnorydes untersuchte, und die Schwierigkeit kennen lernte, mit welcher es sich in Säuren auflöst, während es sich so

leicht mit Kali zu einem auflösliehen Salze verbindet, schlug schon im Jahre 1797 vor, diesen Körper Zinnsäure und dessen Verbindungen mit Dryden zinnsaure Salze zu nennen. Wenn seine Ansichten und diese vorgeschlagene Benennung noch nicht allgemein angenommen worden sind, so muß man dieß der Ungewißheit zuschreiben, welche noch hinsichtlich des Verhaltens des Zinnoxydes als Salzbasis herrscht. Die zinnsauren Salze wurden nur von Bergelius näher untersucht. Die beiden Varietäten der Zinnsäure können sich mit den Basen verbinden, behalten aber ihre Eigenschaften unverändert bei. Sie lassen sich leicht von einander unterscheiden, wenn man Schwefelsäure, Zinnsäure oder Salpetersäure im Ueberschuß darauf einwirken läßt; es löst sich dann die Zinnsäure entweder in dem Säureüberschuß auf, oder bleibt darin unaufgelöst.

Die zinnsauren Alkalien sind im reinen Wasser auflöslich, fallen aber nieder, wenn man ein im Wasser auflösliches Salz hinzufügt. Koncentrirte Auflösungen derselben gelatiniren nach einiger Zeit.

Die durch Salpetersäure zubereitete Zinnsäure löst sich in Alkali auf und bildet ein in weißen Körnern krystallisirbares Salz. Der Alkohol zerlegt dasselbe in zwei Salze, wovon das eine unlöslich ist und als weißes Pulver zu Boden fällt, während das andere aufgelöst bleibt. Ersteres ist

erhaltene Zinnsäure eine viel größere Sättigungscapazität besitzt, als die mittelst Salpetersäure bereitete.

Das Natron wirkt wie das Kali auf die Zinnsäure. Ammoniak bildet dagegen minder lösliche Verbindungen damit. Es fällt deshalb auch zinnsaures Ammoniak nieder, wenn man Salmiak in eine Auflösung von zinnsaurem Kali bringt; Chlorkalium bleibt dann aufgelöst. Destillirtes Wasser löst zwar das zinnsaure Ammoniak auf, aber die Gegenwart eines Salzes verhindert die Auflösung. Sogar das Ammoniak fället dieses zinnsaure Salz aus seinen Auflösungen.

Zinnsaurer Baryt, Strontian, Kalk und die zinnsauren Salze der Dryde der fünf leßtern Abtheilungen sind unlöslich. Man erhält sie durch doppelte Wahlverwandtschaft. Baryt- Strontian- und Kalkwasser erzeugen im zinnsauren Kali weiße Niederschläge, welche zinnsaure Salze dieser Basen sind.

Legirungen von Zinn und Eisen.

1778. Das Zinn verbindet sich in allen Verhältnissen mit dem Eisen; die Legirungen sind spröde und nach der Eisenmenge mehr oder minder schmelzbar. In großer Hitze schmelzen sie, in mäßiger Hitze aber saigert das Zinn zum Theil aus, und es bleibt eine strengflüssigere Masse zurück, in welcher das Eisen vorherrscht. *)

*) Nach Bergeau erhält man, wenn Eisen und Zinn zusammengeschmolzen wird, zwei getrennte Lagen von Metalllegirungen. Die erste aus 1 Ehl. Eisen und 21 Ehl. Zinn ist geschmeidig, etwas härter als Zinn und auch dunkler als dieses; die andere besteht aus 2 Ehl. Eisen und 1 Ehl. Zinn und ist etwas geschmeidig, aber so hart, daß das Messer sie nicht zerschneiden kann. (Siehe Berzelius Lehrbuch).

Nach Rimmann verbindet sich das Roheisen in verschiedenen Verhältnissen mit Zinn; auf diese Eigenschaft gründet sich das Verzinnen des gußeisernen Geschirrs, was namentlich in England allgemein eingeführt ist, und worüber im 4. Bande das Nähere mitgetheilt werden soll. Laffaigne erhielt durch Destilliren von Zinnamalgam in einer gußeisernen Retorte eine Zinnlegirung mit Eisen, welche wie Gußstahl ausah, glänzte, sehr spröde war, in der Lichtflamme verbrannte, von Salpetersäure nicht angegriffen wurde und aus 57,9 Eisen und 42,1 Zinn bestand. (S. Schubart's Elemente Bd. 1. Abth. 2. S. 239.) H. u. E.

Das verzinnte Eisenblech ist eine Legirung von Zinn und Eisen, in welcher nämlich eine Zinnschicht wirklich chemisch mit dem Eisen verbunden ist, die andern aber nur einfach daran adhären; noch aber herrscht einige Ungewißheit über diesen Punkt. Einige wollen in dem Weißblech nur eine einfache Anhaftung des Zinns an der Eisentafel erblicken; andere dagegen, deren Meinung wir selbst zugethan sind, nehmen an, daß wenigstens die erste mit dem Eisen in unmittelbarer Berührung stehende Zinnschicht chemisch mit demselben verbunden sey. Wie dem auch sey, so kommen die Eigenschaften des Weißbleches denen der Zinn- und Eisenlegirungen so nahe, daß wir hier davon sprechen müssen.

Die einzige, technisch angewendete Zinnlegirung ist diejenige, welche *B i b e r e l* statt des reinen Zinns zur Verzinnung des Kupfers empfohlen hat. Sie besteht aus 6 Thl. Zinn und 1 Thl. Eisen. Ihr spez. Gew. ist 7,247. Kalt läßt es sich etwas hämmern, in der Hitze aber ist es spröde; es läßt sich schneiden, und im Bruch ist es grau und stahlähnlich. Um zu schmelzen, braucht es Rothglut. Man erhält diese Legirung durch Zusammenschmelzen des Zinns mit Weißblechschmelzen; die Masse wird eine Zeit lang rothglühend erhalten.

Das Weißblech ist ein mit einer Zinnschicht überzogenes Eisenblech. Die Fabrication desselben besteht der Hauptsache nach darin, daß man gut gereinigte Schwarzbleche eine Zeit lang in geschmolzenes Zinn taucht. Es bil-

, wodurch jenes negativ wird. Sobald sich aber das erste Rißchen zeigt, wodurch das Eisen entblößt wird, so steht ein Rostflocken, weil gerade durch die galvanische Thätigkeit beider Metalle das Eisen positiver wird, als es gewöhnlich ist.

England produzirte lange Zeit das geschätzteste Weißblech, gegenwärtig aber hat Frankreich Fabriken, welche noch bessere Waare liefern können. Das sehr umständliche Verfahren bei der Verzinnung des Eisenblechs soll später in der entlichen Metallurgie beschrieben werden.

1779. Der Metallmor ist Weißblech, dessen Oberfläche durch Säure angegriffen ist. Nachdem die zarten Krystalle obersten Schicht dadurch aufgelöst worden, so treten die zweite Schicht bildenden hervor, und da sie größer und unregelmäßiger sind, so erscheinen sie als schöne schillernde Zeichnungen.

Proust hatte schon früher die Krystallisationen beobachtet, welche durch die Einwirkung einer Säure auf ein verzinnetes Blech sichtbar werden, allein erst 1816 benutzte Marbise diese Eigenschaft um einen neuen Industriezweig zu schaffen.

Proust fand schon, daß das reinste Zinn die schönsten Krystallisationen liefert, und Robiquet bestätigte diese Beobachtung durch zahlreiche Versuche. Am besten eignet sich also zur Erzeugung des Metallmors das mit reinstem Zinn fabrizirte Weißblech. Die Zinnschicht muß ziemlich dünn seyn, denn außerdem werden die Krystalle zu klein, weil das Metall zu schnell abkühlt beim Verzinnen. Man wähle also eigentlich zum Metallmor ein Blech nehmen, welches dicker als das gewöhnliche verzinkt ist. In England wird ein Weißblech fabrizirt, welches in dieser Beziehung die erwünschenswerthen Eigenschaften in sich vereinigt.

Die zur Erzeugung des Mors angewendete Säure ist die Art Königswasser. Bageet rath folgende Gemenge an:

1.) 8 Thl. Wasser, 4 Thl. Kochsalz, 2 Thl. Salpetersäure.

2.) 8 Thl. Wasser, 2 Thl. Salpetersäure, 3 Thl. Salzsäure.

3.) 8 Thl. Wasser, 1 Thl. Schwefelsäure, 2 Thl. Salzsäure.

Wenn die angewandten Säuren sich während der Operationen durchaus nicht sättigen, so hat man auch verschiedene Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure vorgeschrieben, in welchen man bald die eine, bald die andere vorwalten läßt, allein es soll dieß keinen besondern Einfluß auf das Resultat gehabt haben. Man bediente sich deshalb folgender Gemenge:

4.) 2 Thl. Salpetersäure, 2 Thl. Salzsäure und 4 Thl. Wasser.

5.) 2 Thl. Salpetersäure, 1 Thl. Salzsäure und 3 Thl. Wasser.

6.) 1 Thl. Salzsäure, 2 Thl. Salpetersäure und 3 Thl. Wasser.

Um das Weißblech zu moriren, erwärmt man die Tafel gelinde und bestreicht sie dann mit der Säure, welche man mittelst eines Schwammes gleichförmig ausbreitet. Der Mor erscheint bald und stellt die Krystallisationszeichnungen dar. Sobald diese rein und schön sind, taucht man die Tafel in frisches Wasser und wischt sie dann vorsichtig ab, damit die Oberfläche und die Krystalle nicht gerißt werden. Soll die Operation gelingen, so hat man auf zwei Dinge zu achten. Erstens darf die Säure nicht zu lange auf dem Blech bleiben, sonst würde am Ende das Zinn zum Theil

Blech langsam krystallisirt und die Krystalle stellen sich als wenige große und faserige Blätter von ziemlicher Gleichförmigkeit dar. Man kann dieses Aussehen durch einfache Mittel abändern.

Nachdem die Blechtafel so stark erhitzt worden, daß das Zinn schon zu schmelzen beginnt, bestreut man es mit Schmelz, um das gebildete Dryd wegzuschaffen, und taucht es dann schnell in kaltes Wasser. Die schnelle Abkühlung erzeugt eine Menge sehr kleiner Krystalle und der Mor hat dann das Ansehen eines volirten Granits.

Wird die Blechtafel dagegen, nachdem sie bis zum Schmelzen des Zinns erhitzt worden, mittelst eines beuehrenten Besens bespritzt, so kühlen die Wassertropfen nur stellenweise schnell ab und bilden dann Krystallisations-Mittelpunkte. Die Krystalle sind nun größer und haben das Ansehen eines knotenförmig ineinander verwachsenen krystallisirten Malachits.

Mit Hilfe eines heißen Eisens (z. B. eines Löthkolbens), welchen man an mehreren Stellen der Blechtafel hinhält, kann man Figuren zeichnen, welche, wegen der verschiedenartigen Krystallisation, bei Einwirkung der Säure sogleich hervortreten. Derselbe Erfolg zeigt sich, wenn man die Spitze einer Löthrohrflamme auf der Blechtafel herumführt. *).

Analyse und Probe zinnhaltiger Körper.

1780. Die zu probirenden zinnhaltigen Stoffe sind nicht sehr verschieden. Die Zinnminern, die Schlacken von Zinn-

*) In Deutschland haben sich vorzüglich Wagenmann und Altmütter mit Darstellung des Metallmors beschäftigt; es sind dabei vielfältige Versuche über den Einfluß fremder mit dem Zinn verbundener Metalle auf das Moré angestellt worden. 1/500 Silber oder 1/100 Kupfer bewirkt im Zinn aufgelöst eine vorzügliche Reizung zur Krystallisation, ebenso Wismuth und Spießglanz, nur schwächer; letztere vermehren zugleich den Glanz des Zinns. Blei im Zinn macht den Mor sehr matt. Selbst die Vertheilbarkeit der Unterlage der Verzinmung bedingt abgeänderte Resultate. Reines Bantajinn giebt auf gutem reichem Eisenblech andere Figuren als auf grobem Blech; anders fallen sie auf Kupfer, Zink und Silberblech aus. Die beste Metalllegirung sey nach Wagenmann 100 Thl. Bantajinn, 1 bis 2 1/2 Thl. Kupfer und 1/2 Thl. Arsenik seyn. (S. Schubart a. a. O. Bd. 1 Abthl. 2 S. 244).

hütten, das käufliche Zinn und die Zinnlegirungen sind es vorzüglich, welche man gewöhnlich zu untersuchen hat.

1781. Untersuchung des käuflichen Zinns. Das reinste Zinn erhalten wir aus Ostindien; die Gruben von Banca und Malakka liefern das beste, welches besonders zu feinerem Gebrauche, wie z. B. zum kassius'schen Goldpurnur und zu der Scharlachfärberei sich eignet. Zu diesen Zwecken hat man Zinn nöthig, welches frei von Arsenik und Kupfer ist. Das böhmische, sächsische und englische Zinn ist minder geschätzt als das ostindische; dagegen soll das mexikanische sehr rein seyn. Die verschiedenen Zinnsorten lassen sich, um ihre relative Reinheit auszudrücken, in folgende Reihe bringen:

Malakkazinn, das reinste

Bancazinn

Mexikanisches Zinn

Englisches "

Böhmisches "

Sächsisches "

Die häufig im Zinn vorkommenden Metalle sind Kupfer, Eisen, Arsenik, Blei und selbst Wismuth, denn sie existiren schon in den Zinnerzen. *)

Das Blei, Kupfer und Eisen ertheilen dem Zinn einen Stich ins Graue. Vom Blei und Kupfer reicht 1 Proz. und vom Eisen schon 1 Proz. hin, um dem Zinn ein mattes An-

man bei der erhaltenen Kerbe das Metall schnell ab, so zeigt der Bruch Eigenschaften, woraus auf die Güte des Zinns geschlossen werden kann. Feines Zinn bricht erst dann, wenn der Stab mehrere Male gebogen worden. Das Metall verlängert sich und endigt sich zuletzt an beiden abgebrochenen Enden in eine Spitze, welche ganz weich erscheint; die Farbe der Bruchfläche ist weiß und matt. Ist Blei oder sogar Eisen vorhanden, so bricht das Zinn leichter; der Bruch ist dann körnig, grau und hat durchaus nicht jene teigartige Beschaffenheit, welche man im Bruche des reinen Zinns wahrnimmt. Durch Arsenik wird das Zinn sehr spröde; $\frac{1}{15}$ Arsenik macht es schon minder hämmerbar und viel härter als das reine Zinn; $\frac{1}{10}$ macht es ganz spröde, ja sogar $\frac{1}{5}$ Arsenik giebt sich noch zu erkennen.

Geschmolzenes und in Scheiben gegossenes Zinn hat, wenn es rein ist, eine glänzende und polirte Oberfläche. Die Gegenwart von Arsenik ändert diese Beschaffenheit nicht; ist aber Blei, Kupfer oder Eisen vorhanden, so erscheint es mattweiß mit dunklern Flecken, welche auf Krystallisation hindeuten. Seit langer Zeit hat man das im Handel vorkommende Zinn der sogenannten Kugelprobe unterworfen, wodurch das spez. Gewicht ziemlich roh bestimmt wird. Man gießt das Zinn in eine Kugelform und wiegt nun die erhaltene Kugel vergleichsweise mit einer Kugel reinen Zinns. Die Gegenwart des Bleies macht das Zinn dichter; diese Methode zeigt also höchstens die Verunreinigung mit Blei an. *)

1782. Mit solchen, nur unsichere Resultate gewährenden Versuchen darf sich der Chemiker jedoch nicht begnügen. Man löst das Zinn in kochender Salzsäure auf, sammelt das Gas und neutralisirt die Auflösung mittelst kohlensaurem Natron. Enthält diese nur reines Zinn, so wird sie durch gelbes Cyaneisenkalium weiß gefällt, ist dagegen Eisen vorhanden, so wird sie bläulich und wenn Kupfer zugegen ist, ro-

*) Oft ist das Zinn auch mit Zinnorydul vermischt. Man befreit dasselbe davon durch das Schäumen, wodurch sich das letztere Oxydul auf die Oberfläche begiebt und abgenommen werden kann. (Karlens Metallurgie Bd. 5. S. 12.)

senfarb niedergeschlagen. Einen purpurfarbigen Niederschlag erhält man dagegen, wenn beide Metalle zugleich in der Zinnauflösung vorhanden sind. Verbrennt man das erhaltene Zinn in einem zylinderförmigen Probirglas, so überziehen sich Glaswände mit einer braunen Arsenikhaut, wenn jenes Zinn nitro-wasserstoffgas enthielt. Um nun diese verschiedenen Zinnarten quantitativ genau zu bestimmen, nimmt man 5 Gram geförntes Zinn und bringt es mit Salpetersäure von 15° zusammen. Die Einwirkung dieser Säure findet schon in der Kälte statt und das Zinn löst sich größtentheils auf; erwärmt hierauf, giebt wieder etwas Salpetersäure zu dampft dann bis zur Trockne ab. Das Zinn setzt sich als Zinnsäure ab und wird mit kochendem Wasser ausgeschieden. Die Waschwasser werden hierauf mit schwefelsaurem Natron versetzt, um das Blei zu fällen. Ist dieses geschehen, so wird aus der rückständigen Flüssigkeit das Zinn als Oxidhydrat durch Ammoniak gefällt, welches, nach Überschuß zugesetzt, das Kupferoxyd aufgelöst erhält. Kupferhaltige Flüssigkeit wird nun mit Salzsäure neutral und durch Alkali wird das Kupferoxyd daraus gefällt, wenn solches vorhanden ist. Diese Analyse bietet keine Schwierigkeit dar, wenn man das Zinn so langsam auflöst, daß es davon aus dem Gefäße geschleudert wird, und wenn außerdem alles Zinn in Zinnsäure umgewandelt worden; letztere Bedingung wird dann immer erfüllt, wenn man einen Ueberschuß von Salpetersäure verwendet.

in das Zint daraus als kohlensaures Dryd niederschlagen zu.

Das Arsenit aufzufinden ist, wie bereits gezeigt worden, nicht schwierig, allein weniger leicht ist es, dasselbe quantitativ zu bestimmen. Bauquelin beobachtete die sonderbare Thatsache, daß bei Auflösung des arsenithaltigen Zinns das Arsenit nicht gänzlich in Arsenitwasserstoff umgewandelt wird; ein Theil desselben setzt sich nämlich in braune Flocken aus der erhaltenen Zinnchlorürauflösung ab. Diese Methode ist also nicht zur quantitativen Bestimmung von Arsenit brauchbar. Am einfachsten ist es, das Zinn in Salpetersalzsäure aufzulösen. Die Auflösung sättigt man darauf genau mit kohlensaurem Natron und fügt essigsaures Eisen hinzu, wodurch das Arsenit als arsenitsaures Blei gefällt wird.

Beinahe alle Zinnlegirungen werden auf ähnliche Weise analysirt, wie in der Folge noch näher angegeben werden wird.

1783. Probiren der Zinnminern. Man kennt hierbei Versfahrungsarten, um die immer aus Zinnoryd gebildeten Zinnerze zu probiren: nämlich das Waschen, den trocknen und nassen Weg. Durch Waschen findet man in den Eruben sogleich, ob die sich zeigenden erzhaltigen Massen ausgebeutet zu werden verdienen. Die Probe auf trockenem Wege ist genauer: man wendet sie in den Zinnhütten an, um die Schmelzbarkeit theils hiernach einzurichten, theils auch um dieselbe gehörig beurtheilen zu können. Endlich ist die Analyse auf nassem Wege die einzige, ein genaues Resultat gewährende Methode, zu welcher man in wichtigen Fällen jedesmal seine Zuflucht nehmen muß.

Klaproth zeigte zuerst wie die Zinnerze auf nassem Wege leicht zu analysiren sind. Man mengt 1 Gramm fein geriebenes Zinnerz mit 6 Grammen Alkali und glüht das Gemenge im Silbertiegel roth. Die geglühte Masse wird dann in einem Überschuß von verdünnter Salzsäure aufgelöst, da die Auflösung gewöhnlich aufs erste Mal nicht vollständig erfolgt, so glüht man den Rückstand zum zweiten Mal mit Alkali, wodurch er dann vollkommen auflöslich wird.

Die Auflösung wird langsam bis zur gallertartigen Konsistenz abgedampft, und dann mit Wasser verdünnt und filtrirt. Die Kiesel Erde bleibt nun auf dem Filter. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird hierauf das Zinn, Blei und Kupfer durch einen Zinkstab gefällt, und diese drei Metalle nach dem oben angegebenen Verfahren geschieden. Aus der rückständigen Flüssigkeit kann man das Eisen durch Ammoniak niederschlagen werden, sollte aber auch Thonerde vorhanden seyn, so muß diese, da sie zugleich mit dem Eisen niederschlägt, durch Alkali davon geschieden werden.

Will man nur das Zinn auf nassem Wege bestimmen, so schäfft man alle im Königswasser auflösblichen Stoffe weg, wodurch dann nur Zinnoryd und einige Silikate zurückbleiben. Das feine pulverisirte Erz wird mit Königswasser gekocht; dadurch lösen sich der Kupferkies, Arsenikkies und das Wolfram auf, während das Zinnoryd gar nicht angegriffen wird. Man behandelt dieses dann durch Alkali und fügt hierauf zur geglühten Masse Wasser und Salzsäure. Aus der Auflösung wird das Zinn durch Zink gefällt.

1784. Die Probe auf trockenem Wege kann man nur selten mit dem ganz rohen Zinnerz vornehmen; wenigstens muß man schon gewaschenes oder noch besser mit Königswasser behandeltes Erz nehmen. Im ersten Fall erhält man eine ziemlich zusammengesetzte Legirung; im zweiten Falle aber kann sie nur Eisen enthalten.

Stunde lang, um das Dryb vollständig zu reduzieren, jedoch die Erdmasse zu schmelzen. Nach Verlauf dieser Zeit feuert man stärker, um die Tiegel weißglühend zu erhalten und hat dann die Probe nach 1 Stunde fertig. Im Tiegel findet man nun einen Zinnkönig und eine Schlacke, welche gewöhnlich noch einige Zinnkörner enthält. Da das altene Zinn gewöhnlich etwas Eisen enthält, so muß man auf nassem Wege weiter untersuchen.

Um die Schmelzung der Schlacken zu befördern und den Versuch bei niedriger Temperatur anstellen zu können, hat man mehrere Fluxmittel vorgeschlagen. Ziemlich gut wirkt die Masse schon, wenn man ein gleiches Gewicht kohlensaurem Natron zugebt. Auch von kohlensaurem Kalk wird 10 bis 12 Proz. angewendet. Lampadius mengt das Mineral mit $\frac{1}{2}$ Borax und $\frac{1}{4}$ Aßkalk und erhält ein rein vereinigt Zinnkorn nebst einer durchsichtigen Schlacke. *) Auch des schwarzen Flusses kann man sich bedienen und nimmt man gewöhnlich $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des zu probirenden Erzes.

Man darf überhaupt annehmen, daß die Zinnprobe auf demselben Wege mit einer Eisenprobe viel Ähnlichkeit hat, gleich das Zinn sehr leichtflüssig gegen das Eisen ist. Es ist dies davon her, daß beide Metalle Drybdulphidate bilden können, welche durch Kohle sehr schwer reduzierbar sind. Bei den Zinnproben zu verhüten, daß kein Drydul in der Schlacke gehe, muß so viel Asche vorhanden seyn, daß

*) Lampadius probirt in neuern Zeiten selbst sehr arme und eisenhaltige Zinnerze mit gutem Erfolg durch 6 bis 10 Proz. Zuschlag von Quarzmehl mit Öl angefeuchtet.

Berthier schlägt vor (S. Annales de mines t. 13 p. 466), das zum feinsten Pulver zerriebene Erz mit 10 Proz. Kohlenstaub zu mengen. 300 Grammen von dieser Gemenge werden in einem Thontiegel 2 bis 3 Stunden im gut ziehenden Ofen erhitzt; es bildet sich ein am Boden des Tiegels zusammengeintertes Pulver, welches mit 20 bis 30 Proz. Pottasche oder kohlensaurem Natron gemengt und in Fluß gebracht wird. Das Metall scheidet sich regulinisch ab und wird von einer dichten olivengrünen Schlacke bedeckt.

Neuerdings hat Plattner in Freiberg mit Hilfe des Röthrohrs mehrere Zinnerze probirt. (S. Erdmanns Journ. d. techn. Chemis.) N. u. E.

die Kieselersde davon gesättigt werden kann. Ist aber dagegen die Basis wieder zu mächtig, so können sich zinnsaure Salze bilden. Der Kalk und die Thonerde eignen sich sehr gut dazu, um aber das rechte Verhältniß davon zusetzen zu können, muß man den Kieselersdegehalt des Erzes kennen. Nimmt man die gewöhnlichen Flußmittel, so bleibt fast immer etwas Zinn in der Schlacke, und zwar um so mehr, je ärmer das Erz ist. Man vermeidet also lieber diesen Flußzusatz und thut besser sich auf den Gebrauch des Kalkes, der Thon- und Kieselersde zu beschränken, wenn das Erz Mangel daran hat, indem man dann in starkem Feuer schmelzt. Es wird dadurch alles Zinn reduziert, allein man bekommt nur eine Zinnlegirung mit Eisen, welche man weiter auf nassem Wege zerlegen muß.

Hat man arme Zinnerze, so kann es sogar vorthellhaft seyn, sie mit Eisenfeilspänen in einem nicht gefütterten Tiegel zu schmelzen. Ein Theil des Eisens geht in die Schlacke als Eisenorydul und vertritt so die Stelle des Zinns; der andere Antheil bildet mit dem Zinn eine Legirung, welche man auf nassem Wege weiter untersucht.

Die in den Zinnhütten abfallenden Schlacken werden auf dieselbe Weise und vorzüglich nach der letztern Methode probirt; sie geben Legirungen, welche gewöhnlich etwas Wolfram enthalten, das sich in der Schlacke als wolframsaures Salz concentrirt hat. Die kochende Salpetersäure greift

sich auf das bedeutende spezifische Gewicht des Zinnorydes von 6,9, während die damit vorkommenden Bergarten nur ungefähr 2,6 wiegen.

Man pulverisirt das Erz fein, bringt es in eine Mulde und gießt Wasser zu. Der Probirer nimmt nun die Mulde mit der linken Hand und hält sie mit gestrecktem Arm etwas geneigt sechs Zoll von seinem Körper entfernt. Nun bewegt er dieselbe nach dem Körper hin und stößt sie stark gegen den Ballen der rechten Hand, welche er fest gegen den Leib drückt. Von dieser Hand wird die Mulde wieder in ihre ursprüngliche Lage zurückgeführt und zugleich hinten etwas in die Höhe gehoben. Das Zinnoryd setzt sich schnell wieder, um der Bewegung des Wassers gegen den untern Theil der Mulde folgen zu können, wogegen die erdigen Theile sich hier erst absetzen. Der Probirer wirft nun diese Theile mit der rechten Hand wieder zurück und wiederholt diese Bewegung so lange, bis er einen gelben oder braunen mit Wolfram oder Arsenikkies gemengten Rückstand von Zinnoryd erhält.

Eine Hand voll auf diese Weise behandeltes Erz giebt ein Häufchen Zinnoryd, von dem Umfang eines Stückes von zehn Sous, einen oder zwei Franken. Je nachdem es nun, der einen oder andern dieser Münzen an Größe gleichkommt, ist es entweder nicht des Gewinnens werth, oder lohnt gerade die Kosten, oder verspricht endlich sogar Ausbeute. Diese Probirmethode ist zwar nichts weniger als genau, allein durch die Schnelligkeit, mit welcher sie geschickte Bergleute ausführen, erhält sie besonders practischen Werth. Manie, von dem wir diese Beschreibung entlehnen, und der dieses Verfahren bei den sächsischen Zinngruben zu Altenberg kennen lernte, versichert, daß die sächsischen Bergleute eine solche Geschicklichkeit in der Muldenwäscherei besäßen, daß sie aus den rohen Erzen fast alles Zinnoryd ohne merklichen Verlust scheiden.

Weitere Zusätze zu dem Capitel Zinn.

Zu S. 147. 3. 5 v. u. Ein Zinndraht von 2 Millimeter Dicke zer-
 reis durch ein angehängtes Gewicht von 15,75 Kilogr. Einmal geschmolzen läßt
 sich das Zinn bis auf 225 1/2° abkühlen, ehe es zu erstarren anfängt, in

welchem Falle es auf einmal auf 228° steigt und unter langsamer Abkühlung unregelmäßig anschießt. In starker Hitze wird es langsam verflüchtigt. Es dehnt sich von 0° bis 100° um $\frac{1}{160}$ aus und ist ein schlechterer Wärmeleiter als das Eisen.

Zu J. 1750 am Ende. Joha Vates in der Grafschaft Edeker ertheilt Baumwolle, Seide, Leinen und andern Fabrikaten einen metallischen Glanz, indem er zuerst das anzuwendende Metall in pulverförmigen Zustand bringt, das Pulver sodann mit Kleister und Gummi vermischt, so daß es an dem Zeug, worauf es angebracht werden soll, hängen bleiben muß, und das Tuch dann einer starken Reibung unterwirft. Es wird dazu gewöhnlich Zinn angewendet, weil dieses Metall wohlfeil und glänzend ist. Es wird zu dem Ende in reine Salzsäure von 1,16 aufgelöst, mit Zink niedergeschlagen und der Niederschlag gut ausgewaschen. (Das Nähere darüber siehe Dinglers polytech. Journal Bd. 38 Heft 2.)

Das Zinn wird zu Geschirren zum Tischgebrauch, so wie auch zu andern Zwecken, als Kessel und Köchgefäße für Apotheker, und Röhren zu Destillirapparaten benutzt; es muß dann besonders rein sein; allein man findet nicht selten mehr oder minder Blei, auch Spiegellanz zugesetzt, wodurch nachtheilige Folgen entstehen, theils in Bezug auf die Gesundheit, da sich jene Metalle leichter in Pflanzensäuren auflösen, theils in Bezug auf die Färberei, weil Glotten in solchen Kesseln bereitet stumpfe Farben und unerwünschte Nuancen bedingen. (Schubarth's Elemente S. 237). Außerdem dient es zum Verzinnen der Eisenbleche und gußeiserner Geschirre u. w. darüber in dem praktischen Theile der Metallurgie das Nähere mitgetheilt werden soll.

Auch wird das Zinn zu Blech verarbeitet, und zwar theils gewalzt, theils geschlagen. Die dickern gewalzten Bleche finden Anwendung zu Kesseln für Färbereien und Apotheken, zu Büchsen, Laffen, Notenruckplatten u. Die dünnern, Stanniol, Zinnfolie werden zum Belegen der Spiegel und zu einigen andern Zwecken benutzt. Man unterscheidet die dünnere Tischlerfolie, welche zum Ausfütern von Kästen, Büchsen, zum Beleg

ist grobkörnig und Feldspath waltet darin vor. Der Thonschiefer geht über in Kalkschiefer und ist grün gefärbt. Fremde Mineralien finden sich im Innern der Gebirge nicht; auf der Scheide derselben kommen aber häufig Gänge vor, welche beide Gebirge durchsetzen und metallhaltig sind. Die mächtigsten sind die erwähnten Porphyrgänge, auf welchen sich das Zinn in Nestern und Schwärmern findet. Diese Porphyrmassen treten oft mit vielem Quarz und Chlorit vermischt auf, durchdrungen von einer unmäßigen Menge zinnhaltiger Adern und Trümmer. Weil das Zinn in der ganzen Masse verbreitet ist, muß diese Gebirgsmaße, Stockwerk genannt, im Großen abgebaut werden.

Außerdem findet sich das Zinn im aufgeschwemmten Lande, in der Nähe reicher Zinnbergwerke, indeß kommt das Zinn darin nur sparsam vor. In Cornwallis sind bloß die Seifenwerke zu Pentowan bei St. Austel noch baywürdig. (C. Voyage metallurgique par Dufrenoy et Elie de Beaumont.

Auf dem Granitstocke des Fichtelgebirges fand man an mehreren Punkten im Granitgrus Zinngruben und in früherer Zeit waren viele Zinnwäschen daselbst vorhanden. Neuerdings werden diese nicht mehr betrieben, da sie wenig Ausbeute gaben, obschon das dort ausgeschmolzene Zinn von vorzüglicher Güte war.

Zusatz zu S. 1756. Nach Wérard wird behufs der Zinnfalgewinnung geförntes Zinn in mehreren Schüsseln vertheilt und mit Salzsäure übergoßen. Alle Stunden wird diese Säure wieder abgogossen und auf das Zinn einer andern Schüssel gegeben, während das mit Säure benetzte Zinn der Luft ausgelegt bleibt und sich rasch oxydirt, so daß, wenn nach 10—12 Stunden die Säure wieder von der letzten Schüssel in die erste geschüttet wird, das gebildete Zinnoxydul sich schnell auflöst. N. u. G.

+++++

Capitel IV.

Zink. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

1786. Das Zink kannten die Alten nicht, denn weder die Griechen noch die Römer, oder die Araber erwähnten dasselbe, obgleich sie das Messing kannten, in welchem das Zink einen wesentlichen Bestandtheil ausmacht. Die ersten Notizen über das Zink findet man in der Geschichte des zwölften Jahrhunderts. Man nannte es Speltrum, Spianter, indisches Zinn. *)

Die Gewinnung des Zinks in China oder in Indien scheint auch wirklich schon in sehr früher Zeit statt gefunden zu haben. Durch den Handel kommt das indische Zink seit ungefähr zweihundert Jahren nach Europa, wo es zur Messingfabrikation gebraucht wird. Erst gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts beschäftigten sich Swab, Margraf, Cronstedt und Rinman mit der Untersuchung dieses Metalls und zeigten wie man dasselbe aus seinen Minern hät-

trummännisch gewinnen kann. Gegenwärtig wird auch das Zink noch durch aufsteigende Destillation in Schlessen und an andern Orten dargestellt.

Die Chinesen wandten dagegen ein anderes Verfahren, die niedergehende Destillation an. Im Jahr 1779 wurde dieses Verfahren in England durch einen Fabrikanten eingeführt, der besonders deshalb nach China gegangen war, um diesen Hüttenprozeß kennen zu lernen. Dieses chinesische, nun in England allgemein angenommene Verfahren findet allmählig auch Eingang auf dem Kontinent.

1787. Das Zink ist bläulich weiß und nähert sich hinsichtlich seiner Farbe dem Blei; es ist ziemlich glänzend. Die Textur ist meist großblättrig. Es ist kalt etwas hämmersbar und läßt sich in Platten ausdehnen oder in ziemlich feinen Draht ziehen; in einer Temperatur, die über 100° steigt, ist es weniger dehnbar. *) Ein Draht von 2 Millimeter Durchmesser trägt 12 Kilogr. ehe er zerreißt. Das spezif. Gewicht variiert zwischen 6,8 und 7,20. Das Zink riecht

- *) Die Dehnbarkeit des Zinkes wird innerhalb 100 und 150° des hunderttheiligen Thermometers sehr erhöht, es läßt sich dann auswalzen, strecken, auch in Draht ziehen. Bei 200° C ist es eben so spröde, als in der Kälte. Die Sprödigkeit ist dann so groß, daß sich das Zink im Mörser zu Pulver zerstoßen läßt. Sind beim Anwärmen die Zinkplatten bis auf 205° und darüber erwärmt worden, so läßt man sie bis auf 120° abkühlen ehe man die Bearbeitung derselben unter dem Walzwerk vornimmt.

Wie jedes Metall so bekommt auch das Zink beim Auswalzen einen gewissen Grad von Sprödigkeit, diese läßt sich aber auch, ebenso wie bei den andern Metallen, durch Erwärmen und freiwilliges Erkalten an der Luft, wieder entfernen.

Reines Zink, welches sich in der gewöhnlichen Lufttemperatur zu dünnen Blechen ausschneiden läßt, wird dabei um $\frac{1}{20}$ Thl. dichter. (Berzelius)

Unter allen Metallen dehnt sich das Zink am stärksten aus, und zwar von 0 bis 100° im Längendurchmesser um $\frac{1}{340}$ nach C m e a t o n. Geschmolzenes Zink zieht sich daher beim Erstarren sehr stark zusammen. Zink, welches zum Vergleichen bestimmt ist, darf beim Schmelzen eine nicht zu große Hitze erhalten, damit das Metall beim Erkalten in der Form nicht zu sehr fällt.

Das Zink hat eine eigene Weichheit, es bleibt an den Feilen und an der Schneide der Meißel, womit es gearbeitet wird, hängen, welches bei dem weit weichern Blei nicht statt findet. Kupfer hat auch diese Eigenschaft, aber in geringerem Grade. Messing, welches aus Zink und Kupfer besteht, hat sie nicht. (Berzelius). Zu den andern, länger bekannten Metallen verhält sich das Zink positiv elektrisch.

eigenthümlich; es schmelzt bei 374° C nach Guyton-Morveau. In der Rothglut wird es leichtflüssig, verflüchtigt sich endlich und kann in der Hellrothglühhiße destillirt werden. Beim langsamen Erkalten oder indem sich die Dämpfe verdichten, krystallisirt es.

In gewöhnlicher Temperatur wird es durch die trockne Luft nicht angegriffen, desto schneller aber durch feuchte Luft. Es überzieht sich mit einer dünnen Schicht von Unteroryd, und wird dadurch auf der Oberfläche ganz matt. An der Luft erhitzt oxydirt es sich schnell, und wenn es den Schmelzpunkt erreicht hat, überzieht es sich mit einer Drydhaut. Erhitzt man endlich noch stärker, so entzündet es sich und brennt äußerst lebhaft mit bläulich weißer glänzender Flamme, indem sich weiße Drydflocken bilden, die sich theils an den Tiegel hängen, theils in der Luft umherfliegen. Das Zink zersetzt das Wasser in der Rothglut; bei Anwesenheit von Säure aber schon in gewöhnlicher Temperatur, und zwar mit starker Säure äußerst kräftig und rasch. Das reine Zink löst sich viel langsamer in Säuren auf als das käufliche Metall. Ersteres bedarf acht Tage Zeit um dieselbe Wirkung hervorzubringen, welche sich bei Letzterem in einer Stunde zeigt.

Diese zuerst von Proust beobachtete Thatsache fesselte neuerdings die Aufmerksamkeit des bekannten Physikers Aug. de la Rive, der durch genaue Versuche bewies, daß die

kräftige Wirkung des käuflichen Zinks auf die Säuren der

Man braucht das Zink nicht mit $\frac{1}{2}$ Eisen zu verbinden, damit es eben so kräftig wirke wie das käufliche Zink; 120 reichen schon hin, um den nämlichen Effect hervorzubringen. Auch kann man einen äußerst heftigen Angriff der Säure bewirken, wenn man das Zinkstück mit einer Platinspirale umwickelt.

De la Rive suchte andrerseits auch zu erforschen, welche Säure die schnellste Auflösung bedingt, und fand, daß 33 — 50 Thl. Schwefelsäure mit 100 Thl. Wasser gemengt am kräftigsten wirken.

Betrachtet man nun einerseits, daß diese sauren Gemenge gerade solche sind, welche zugleich die beste Leitungsfähigkeit für Elektricität zeigen, und andererseits, daß das käufliche Zink sich in demselben Zustand befindet, wie das Element einer galvanischen Säule, so nimmt in Folge seiner Verbindung mit ungleichartigen Metallen de la Rive an, daß dieses mehr oder minder kräftige Streben, womit das Zink das Wasser zu zersetzen sucht, von einer galvanischen Thätigkeit abhängt. Es ist nur zu erklären übrig, warum die Anwesenheit des schwefelsauren Zinks die Wirkung schwächt.

Das Zink entzieht vielen Säuren den Sauerstoff. Unter Einwirkung der Luft oder des Wassers oxydiren auch die starken Alkalien wie Kali, Natron und Ammoniak das Zink. Geschieht dieses auf Kosten des Wassers, so entbindet sich Wasserstoffgas. Salze, welche ihren Sauerstoff leicht an das Zink abgeben, wie z. B. die salpetersauren und chlor-sauren Salze, detoniren damit schon bei mäßiger Temperaturerhöhung.

1788. Das käufliche Zink ist stets mit fremdbartigen Stoffen gemengt. Vogel fand 30 Kohlenstoff oder Blei im luttichen Zink. Außerdem können Arsenik, Kupfer und Cadmium darin vorkommen; stets aber enthält es etwas Eisen

*) Nach Berzelius erhält alles im Handel vorkommende Zink Kohle. Nach ihm wird Kohlenstoffzink (den unser Verfasser gar nicht erwähnt hat) erhalten, wenn Cyanzink erhitzt wird. Es ist ein schwarzes Pulver, welches, auf glühende Kohlen geworfen, sich entzündet, mit Flamme brennt und Zinnorub zurüchläßt. (S. Berzelius Lehrbuch Bd. 2. Pag. 313). Karsten (Metallurgie Bd. 4) bezeugt das Vorkommen des Kohlenzinks im kaislichen

und Mangan. Löst man das Zink in Salzsäure oder Schwefelsäure auf, so geht das Arsenik als Arsenikwasserstoffgas fort und das Mangan nebst dem Eisen lösen sich auf, während das Blei und das Kupfer als ein schwarzes, nicht metallisch glänzendes Pulver zurückbleibt. *)

Um das Zink zu analysiren, löst man es in verdünnter Schwefelsäure auf und leitet das sich entbindende Gas in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer. Es bildet sich, wenn das Zink arsenikhaltig war, ein Niederschlag von Arsenikkupfer, dessen Arsenikgehalt man nun näher bestimmt. Der schwarze Rückstand, der nach geschehener Auflösung vorhanden ist, besteht aus Kupfer und Blei. Die Auflösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, um das Cadmium im geschwefelten Zustand zu fällen. Hierauf bringt man das Eisen ins Maximum der Drydation mittelst Chlor oder Salpetersäure, und scheidet dann das Eisenoryd durch überschüssig zugefügtes Ammoniak, welches das Eisen fällt und das Zink aufgelöst erhält. Sollte Zinn vorhanden seyn, so behandelt man anfangs das Zink mit Salpetersäure, welche alle übrigen Metalle auflöst und das Zinn als Dryd zurückläßt. Die fremdartigen Beimischungen sind im Zink gewöhnlich nur in sehr geringer Menge vorhanden. Um den Kohlenstoff genau zu bestimmen, müßte man das zur Analyse des Roheisens von Gay-Lussac empfohlene Verfahren anwenden.

Das Zink wird in dieser Hitze flüchtig und fließt durch die Retortemündung in eine Schüssel mit Wasser, die man darunter hinstellt. *)

Zinkoryd. **)

(Syn. Zinkblumen, weißes Nichts. Lat. *Zincum oxydatum, flores zinci, Lana philosophica, Nihilum album, Pompholix*. Franz. Prot. oxide de zinc.)

1789. Das durch Verbrennung des Metalls bereitete Zinkoryd stellt eine wasserfreie, weiße, lockere und flockige Masse dar, welches die Alten Zinkblumen nannten. Stellt man dagegen das Dryd durch Glühen des kohlensauren Zinksalzes dar, so ist es ein feines unzusammenhängendes Pulver, welches die leichte, lockere Beschaffenheit des erstern entbehrt.

Dieses Dryd ist geschmack- und geruchlos und unschmelzbar. In der Hitze verändert es seine natürliche weiße Farbe und wird zitronengelb. Beim Abkühlen wird es wieder weiß, wenn es kein Eisenoryd enthält. Durch Kohle wird es leicht in der Rothglühhitze reduzirt, indem Kohlenorydgas erzeugt wird; auch durch Wasserstoffgas kann es leicht in der Hitze reduzirt werden. Im Wasser ist es unlöslich. Mit Säuren

*) Das Zink wird angewendet: zur Bereitung von Messing, Semllor, Lombard, Mannheimer Gold und des Rose'schen Metalls, sowie des Packings oder Argentans, zu Bronze, als Blech zum Dachdecken, wo es sich aber nicht sonderlich bewährt, weshalb man Versuche machte, um es zu verzinnen; zu Wassergefäßen, in welchen das Wasser nicht zum Trinken aufbewahrt wird z. B. zu Badewannen; zur Konstruktion voltaischer Säulen, zum Zinkdruck (Zinkographie), zur Feuerwerkerei, zur Bereitung des Zinkvitriols und des Wasserstoffgases im Großen für Luftballons etc. Versuche mit Kochgefäßen und andern Küchengeräthen aus Zink sind nicht zum Vortheile des Zinks ausgefallen, weil es zu leicht von freien Säuren angegriffen wird und die Zinksalze sehr nachtheilig auf den Organismus wirken. A. u. E.

**) Berzelius und andere Chemiker nehmen noch ein Unteroryd oder Suboryd des Zinks an, welches sich bildet, wenn das Metall längere Zeit der Luft oder dem Wasser ausgesetzt ist. Es ist ein hellgraues, erdiges Pulver, das sich in Säuren nur schwach auflöst und dabei in Oxyd und Metall zerlegt wird. Es soll aus 1 At. Sauerstoff und 2 At. Zink bestehen. A. u. E.

Zinküberoxyd. (Peroxide de Zinc.)

1791. Wahrscheinlich ist es ein Biorxyd d. h. es enthält 2 At. Sauerstoff gegen 1 At. Metall. Man erhält es wenn man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Zink oxydirtes Wasser giebt und sie nun durch Alkali fället. Das frei werdende Oxyd verwandelt sich sogleich in Überoxyd. Es ist weiß und verliert seinen Sauerstoff von selbst, besonders aber, wenn man es bis auf 100° erhitzt.

Chlorzink.

(Synon. Zinkbutter. Lat. *Zincum chloratum*, *Butyrum Zinci*. Franz. *Chlorure de zinc*.)

1792. Diese Verbindung ist weiß, schmeckt sehr zusammenziehend und erregt schon in sehr kleinen Gaben Erbrechen. Es ist im Wasser sehr löslich und nur schwierig wegen dieser großen Löslichkeit krystallisirbar. In der Hitze schmelzt es sehr leicht und in der Rothglut verflüchtigt es sich; die Dämpfe verdichten sich beim Erkalten wieder und krystallisiren in Nadeln. Wird die wäßrige Auflösung abgedampft, so zersetzt sie sich zum Theil und liefert etwas Salzsäure und Zinkoxyd; aber der größere Theil des Chlorids verflüchtigt sich unverändert. Es besteht aus 1 At. Zink = 403,32 und 2 At. Chlor = 442,64:

Dieses Bromid schmeckt süßlich zusammenziehend, wie die auflösblichen Zinksalze. Es ist sehr zerfließlich, krystallisiert äußerst schwierig. In der Rothglut schmilzt es, und ist dann ein farbloses Liquidum, welches in stärkerer Hitze als weiße Dämpfe sich sublimirt. Der Alkohol und Aether lösen es auf, ebenso die Essigsäure, Salzsäure und das Ammoniak. Es besteht aus 1 At. Zink = 403,32 und 2 At. Brom = 978,50.

Jodzink. (Iodure de Zinc.)

1794. Bringt man Zink mit Wasser und Jod zusammen, so bildet sich diese Verbindung sehr leicht, vorzüglich wenn man etwas erwärmt. Die Reaction der Stoffe ist vollendet, wenn die Flüssigkeit farblos erscheint. Man dampft dieselbe in einer Retorte ab und wenn alles Wasser sich verflüchtigt hat, so schmilzt das Jodid und sublimirt zuletzt in schönen, prismatischen Krystallen. An der Luft zerfällt sich die Auflösung des Jodzinks, das Metall oxydirt sich und das Jod wird frei. Diese Auflösung kann gleich den alkalischen Jodiden noch eine namhafte Menge Jod aufnehmen. Das Zinkiodid besteht aus 1 At. Zink = 403,32 und 2 At. Jod = 1562,32.

Schwefelzink. (Sulfure de Zinc.)

1795. Wasserfreies Schwefelzink läßt sich künstlich nur schwierig darstellen. In der Natur kommt es dagegen sehr häufig als Blende vor. Betrachtet man die Leichtigkeit, mit welcher sich das Zink mit dem Sauerstoff, Chlor und andern elektronegativen Körpern verbindet, so ist die Schwierigkeit, mit welcher es sich mit dem Schwefel vereinigt, wahrhaft merkwürdig. Erhitzt man Zink und Schwefel zusammen, so erhält man meistens unverändertes Zinkmetall als Rückstand, welches mit einer pulverigen Kruste bedeckt ist, die wahrscheinlich Schwefelzinkoxyd ist. Das Schwefelantimon, welches fast alle Metalle mit Ausnahme des Goldes schwefelt, wirkt auch nicht auf das Zink ein; selbst die Schwefelleber, welche sogar das Gold leicht schwefelt, kann das Zink nicht schwefeln.

Die Blende kommt unter den Zinkminern am häufigsten vor; sie ist ganz dem künstlichen Schwefelzink gleich. Man findet sie sehr häufig in Gesellschaft mit Schwefelblei (Bleiglanz). Ihre Farbe ist sehr verschieden: bald ist sie gelb und durchscheinend, bald roth, bald braun, oder auch grün oder schwarz. Sie ist oft krystallisirt, zuweilen aber auch dicht oder blätterig. Ihre Structur ist entweder strahlig, faserig oder blätterig. Sie krystallisirt in mannigfaltigen Abänderungen des Würfelsystems z. B. in Tetraedern und Rhombendodekaedern. Ihr specif. Gew. ist $= 4,07$; erwärmt oder gerieben phosphoreszirt sie.

Wird die Blende an der Luft sehr stark geglüht, so liefert sie schweflichte Säure und Zinkoxyd, In der gewöhnlichen Glühhitze bildet sie schwefelsaures Zink. Durch Salzsäure wird sie nur wenig angegriffen, wenn sie rein ist; enthält sie dagegen Schwefeleisen, so erfolgt weit leichter ein Angriff und es entbindet sich dann Schwefelwasserstoffgas. Durch Salpetersäure und Königswasser wird sie leicht angegriffen.

Kohle zersetzt die Blende in der Weißglut und erzeugt damit Schwefelkohlenstoff und metallisches Zink. Auch der Wasserstoff wirkt zersetzend auf sie ein und giebt damit Zinkmetall und Schwefelwasserstoff, obschon andrerseits dieses Gas auch durch Zink leicht zersetzt wird. Das reine Eisen wirkt auch auf das Schwefelzink in höherer Temperatur ein; es bildet sich in der Weißglut Schwefeleisen. Auf welchem Wege verhin-

eisens; zuweilen enthält sie auch Schwefelkupfer oder Schwefelblei. Häufig findet man auch etwas Schwefelcadmium darin. Es folgen hier einige Analysen von Zinkblende.

	Braune v. Luchon	Dunkelgraue v. England	Braune v. Chro-	Braune v. Argen-	Braune v. Cogo-	Schwarze v. Marmato
	(1)	(2)	weis (2)	tiere (1)	lin (1)	(3)
Schwefelzink . . .	94,6	93	86,2	84,5	82	77
Einfachschwefeleisen .	5,4	7	13,8	15,5	18	23
	100	100	100	100	100	100

Die schwarze Blende von Marmato enthält nach Boussingault 1 At. Schwefeleisen und 3 At. Schwefelzink. Die übrigen Varietäten scheinen nur Gemenge dieser beiden Schwefelmetalle zu seyn. Gewöhnlich entspricht die Zusammensetzung der Blende fast ganz dem Einfachschwefelzink, welches aus 1 At. Zink = 403,52 und 1 At. Schwefel = 201,16 besteht.

Fället man Zinkauflösungen durch ein schwefelwasserstoffsaures Salz, so erhält man wasserhaltiges Schwefelzink von schmutzig weißer Farbe. Dieses Hydrat löst sich leicht in Säuren unter Entbindung von Schwefelwasserstoff auf. Es enthält gerade so viel Wasser, daß das Zink in Dryd und der Schwefel in Schwefelwasserstoff verwandelt werden kann.

Schwefelzinkoxyde. (Oxisulfures de Zinc.)

1796. Kersten fand ein Schwefelzinkoxyd unter den Freiburger Hütenschlacken, welches aus 4 At. Schwefelzink und 1 At. Zinkoxyd besteht. Man schmelzt dort im halben Hohofen mehrere Schwefelmetalle, besonders Schwefelzink und Schwefeleisen mit ihrer Vergart, um das darin enthaltene Silber in dem sogenannten Stein zu konzentriren. Bei dieser Schmelzarbeit setzen sich an den Wänden des Ofens bei der Blasbalgröhre schlackenähnliche, spröde, blättrige Massen an, welche zuweilen sechsseitige, durchscheinende, ziemlich große Krystalle einschließen. Diese Krystalle wurden von Kersten analysirt. Zersetzt man das schwefelsaure Zink durch Wasserstoffgas, so erhält man auch

(1) Berthier. (2) Beran. (3) Boussingault.

ein pulveriges Schwefelzinkoryd, welches nach Arfwedson aus 1 At. Dryd und 1 At. Schwefelzink besteht.

Selenzink. (Sélénium de Zinc.)

1797. Eben so schwierig wie sich das Schwefelzink bildet, läßt sich auch Selenzink darstellen. Erhitzt man Zink mit Selen, so schmilzt das Letztere auf der Oberfläche des Zinks, welches dann wie ein Amalgam erscheint; giebt man stärkeres Feuer, so verflüchtigt sich das gebildete Selenzink und das Zink bleibt mit einer zitronengelben Haut bedeckt zurück. Läßt man Selenbämpfe über rothglühendes Zink streichen, so entzündet sich dasselbe, explodirt und die innern Wände des Gefäßes werden plötzlich mit einer pulverigen, zitronengelben Kruste überzogen. Dieses Pulver ist Selenzink, das sich unter Entbindung salpetricher Dämpfe in Salpetersäure auflöst.

Arsenizink. (Arsénium de Zinc.)

1798. Das Zink, welches sich so schwierig mit dem Schwefel, Selen und Phosphor verbindet, kann sich leicht mit dem Arsenik verbinden. Malouin stellte Versuche darüber an und erzeugte Arsenizink, indem er ein Gemenge von Zink, arsenichter Säure und Talg destillirte. Soubeiran bereitet es dagegen, indem 1 Thl. Arsenik unten in eine Thonretorte bringt, darauf 1 Thl. geförntes Zink legt

weilen röthliches Produkt entsteht, welches in Nadeln krystallisirt. Pelletier hält diese von Margraf entdeckte Verbindung für Phosphorzinkoryd.

Erhitzt man Zink und Phosphor in einer Retorte und destillirt das Produkt wiederholt, so erhält man Phosphorzink und die bereits erwähnte Verbindung Margrafs, welche orangengelb erscheint. Glüht man 6 Thl. Zinkoryd, 6 Thl. sauren phosphorsauren Kalk und 1 Thl. Kohle in einer Thonretorte, so sublimiren sich weiße Blumen und Phosphorzink bleibt als Rückstand. Es wäre zu wünschen, daß dieses flüchtige Produkt genau untersucht würde. Das Phosphorzink ist sehr wenig dehnbar und riecht unter dem Hammer oder der Feile nach Phosphor; es ist bleigrau, metallisch glänzend und ziemlich leichtflüchtig.

Zinksalze. (Sels de Zinc.)

1800. Das Zinkoryd ist eine Salzbasis, tritt aber zuweilen auch als eine schwache Säure auf. Es bildet alle Zinksalze ausschließlich und zuweilen auch zinksaure Salze. Das Überoryd dagegen verbindet sich weder mit einer Säure noch mit einer Basis. Die Zinksalze zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus.

Sie sind farblos, häufig auflöslich und schmecken styptisch und zusammenziehend. Die auflöslichen erregen schon bei schwachen Gaben Erbrechen. Sie reagiren immer sauer gleich vielen andern neutralen Metallsalzen. Man kennt kein Reagens, welches auf die Zinksalze auf eine besonders ausgezeichnete Weise reagirte, und da das Zink durch ein anderes Metall nicht gefällt wird, so ist seine Anwesenheit, wenn man nur mit kleinen Mengen arbeitet, auch nicht immer mit Sicherheit zu bestimmen.

Kali und Natron fällen die Zinksalze weiß; der Niederschlag ist aber in einem Ueberschuß des Alkalis wieder auflöslich. Gerade so reagirt auch das Ammoniak darauf, wodurch die Zinksalze sich von den Thonerdesalzen unterscheiden. Kohlensaures Kali und Natron fällen kohlensaures Zink, dieses löst sich aber nicht mehr in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auf. Das gelbe Cyaneisenkalium und die

einfachen Schwefelalkalimetalle fällen die Zinksalze weiß. Schwefelwasserstoff schlägt nur die ganz neutralen Auflösungen weiß nieder.

Die Eigenschaft, daß es nicht aus sauren Solutionen dadurch gefällt wird, giebt ein Mittel an die Hand, es von vielen andern Metallen zu scheiden. *)

Schwefelsaures Zink.

(Synon. Weißer Vitriol, Zinkvitriol, Gallipenstein. Lat. *Zincum sulphuricum*, *Vitriolum album*, Franz. *Sulfate de Zinc*, *Vitriol blanc*.)

1801. Die Alten hielten den Zinkvitriol lange für eine Abänderung des schwefelsauren Eisens. Er krystallisirt in wasserhellen Säulen, welche viel Krystallwasser enthalten. Sein spez. Gew. ist 1,912; bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 Thl. Wasser 140 Thl. dieses Salzes auf. Die spezifisch sehr schwere Auflösung wird zu den hydrostatischen Lampen gebraucht.

Im Feuer schmilzt der Zinkvitriol, verliert anfangs sein Krystallwasser und endlich zum Theil seine Säure, die entweder als wasserfreie Schwefelsäure, oder als schweflichte Säure und Sauerstoff fortgeht. Übrigens geht, selbst wenn die Hitze bis aufs Höchste gesteigert wird, doch die Säure nicht gänzlich weg und es bleibt ein basisches Salz als Rück-

einem mit Kohlen gefütterten Tiegel geglüht wird, zu Schwefelzink. Erhält man die Masse hierbei lange weißglühend, so verflüchtigt sich viel Zink, indem das Schwefelzink unter Bildung von Schwefelkohlenstoff zersetzt wird.

Das neutrale schwefelsaure Zink besteht aus 1 At. Zinkoxyd = 503 und 1 At. Schwefelsäure = 501 oder in 100 Thl. aus 50,1 Z. und 49,9 S.

Das krystallisirte Salz kann verschiedene Mengen von Krystallwasser enthalten. Berzelius und Tromsdorf fanden 36 Proz. oder 10 Atome darin; Kirwan und Bergmann dagegen 40 Proz. oder 12 Atome, und endlich Mitscherlich 44 Proz. oder 14 Atome. Es geht daraus hervor, daß die Wassermenge wahrscheinlich nach der Temperatur, bei welcher das Salz krystallisirt, verschieden ist.

1802. Der künstliche weiße Vitriol hat einen verschiedenen Wassergehalt; er enthält gewöhnlich basisch-schwefelsaures Zink, Kupfer- und Eisenvitriol, so wie auch Alaun und Spuren von schwefelsaurem Radium. Diese Verunreinigungen lassen sich leicht aus der verschiedenartigen Zusammensetzung der rohen Zinkerze erklären, woraus der meiste künstliche Vitriol bereitet wird. Es ist derselbe nämlich ein Nebenprodukt bei der Bleigewinnung aus den Rammelsberger Erzen am Unterharz. Diese enthalten geschwefeltes Blei, Kupfer, Silber, Zink und Eisen. Aus den gerösteten zinkreichen Erzen erhält man durch Auslaugen ein Gemenge von Zink- und Eisenvitriol. Dieses giebt kalzinirt und in Thonretorten geglüht rauchende Schwefelsäure, und als Rückstand bleibt Kalkthar und Zinkvitriol. Letzterer wird nun aus diesem Rückstande ausgewaschen und kann durch gehöriges Abdampfen zum Krystallisiren gebracht werden. Es erklärt sich deßhalb leicht, warum Eisen, Kupfer, Radium und sogar Alaun in diesem Vitriol vorkommen. Da übrigens nur das Eisen in namhafter Menge darin existirt, so sucht man es auf eine leichte Weise davon zu scheiden. Man oxydirt das Eisenorydul durch Chlorgas vollkommen, welches in die Zinkvitriolauflösung geleitet wird. Ist Chlorüberschuß vorhanden, so kocht man die Flüssigkeit mit Zinkoryd, wel-

des das Eisenoryd fället. Man erhält auf diese Weise ganz eisenfreien Zinkvitriol. *)

Das schwefelsaure Zink wird nicht sehr häufig angewendet. In der Heilkunde wird es als Augenmittel gebraucht; man mengt es mit essigsaurem Blei und verdünnt durch viel Wasser, wodurch sich schwefelsaures Blei und essigsaures Zink bildet. **)

1803. Schwefelsaures Zink und Kali. Das schwefelsaure Zink scheint viele Doppelsalze bilden zu können. Das genannte ist in der fünffachen Menge kalten Wassers auflöslich und ist mit dem schwefelsauren Talkerdeammoniak isomorph. Es besteht nach Mitscherlich aus

1 At. Zinkoryd . . .	503	oder 18,2
1 At. Kali	589	21,3
2 At. Schwefelsäure . .	1002	36,1
12 At. Wasser	672	24,4
	2766	100,0

1804. Schwefelsaures Zink-Ammoniak. Dieses Salz ist mit dem vorigen isomorph. Es ist leicht löslich und enthält nach Mitscherlich und Tassart:

4 Mol. Ammoniak . . .	214	8,1
1 At. Zinkoryd	503	19,2
2 At. Schwefelsäure . .	1002	38,3
16 At. Wasser	896	34,4
	2615	100,0

1805. Basisch-schwefelsaures Zink. Kocht man eine Auflösung von Zinkvitriol mit metallischem Zink oder Zinkoryd, so bildet sich ein basisches Salz. Dasselbe Salz bleibt als Rückstand, wenn man das neutrale Salz rothglüht. Der künftliche Zinkvitriol enthält häufig das basische Salz, wenn derselbe aus den Rückständen der zur Bereitung der rauchenden Schwefelsäure angewendeten schwefelsauren Salze gewonnen wurde.

Dieses basische Salz ist sehr leicht. Es stellt sich als weiße perlmutterähnliche, trübe Schuppen dar, die das Ansehen des Talkes oder der Borsäure haben. Im kalten Wasser ist es wenig auflöslich, etwas mehr dagegen im kochenden. In der Kirschrothglühige schmilzt es, ohne jedoch zerfällt zu werden. Nach Hellot's Versuchen geben 100 Thl. metallisches Zink, welche in Schwefelsäure aufgelöst werden, 169 Thl. geglühtes Salz; demnach enthielte es dreimal mehr Basis als das neutrale Salz.

Unterschwefelsaures Zink. (Hyposulfate de Zinc.)

1806. Man stellt es durch Zersetzung des schwefelsauren Zinks mittelst unterschwefelsauren Baryt dar. Die filtrirte Flüssigkeit liefert abgedampft dieses Salz, welches nach Deeren besteht aus 1 At. Zinkoryd = 503, 1 At. Unterschwefelsäure = 902 und 12 At. Wasser = 672.

Schweflichtsaures Zink. (Sulfite de Zinc.)

1807. Nach Fourcroy löst die flüssige schweflichte Säure das Zinkoryd auf und bildet ein krystallisirbares, schwerlösliches Salz, welches an der Luft in schwefelsaures Zink sich verwandelt.

Unterschweflichtsaures Zink. (Hyposulfite de Zinc.)

1808. Die schweflichte Säure löst das Zink leicht auf und bildet damit unterschweflichtsaures Zink. Die Reaction

ist so kräftig, daß sich sogar Schwefelwasserstoff dabei entbindet. Die Auflösung schmeckt scharf, abstringirend und nach schweflichter Säure. Abgedampft bis zur Syrupsdicke krystallisirt sie in viersseitigen Säulen. Dieses Salz ist im Wasser und Alkohol löslich, verändert sich an der Luft und erhitzt entläßt es Wasser und schweflichte Säure, während Schwefelzink und schwefelsaures Zink zurückbleibt.

Selenichtsaures Zink. (Sélénite de Zinc.)

1809. Es ist ein krystallinisches, im Wasser unlösliches Pulver. Erhitzt giebt es fein chemisch gebundenes Wasser ab und schmilzt zuletzt. Die geschmolzene Masse ist gelb und durchscheinend; beim Erkalten wird es wieder weiß und krystallisirt. In der Weißglühhitze verliert dieses Salz einen Theil seiner Säure, und es bleibt eine basische, feuerbeständige Verbindung zurück.

Das doppelt-selenichtsaure Zink ist im Wasser sehr auflöslich.

Salpetersaures Zink.

(Synon. Zinksalpeter. Lat. Zincum nitricum.
Franz. Nitrate de Zinc.)

1810. Die Salpetersäure wirkt so kräftig auf das Zink ein, daß es zuweilen erglühen soll, wenn es mit concentrir-

lz geworfen, färben sie die Flamme grünlich blau. Dieses lz besteht aus 1 At. Zinkoryd = 503 und 1 At. Sal-
ersäure = 677 oder enthält in 100 Thl. 42,63 Z. und
37 S.

1811. Gießt man in salpetersaures Zink eine zur voll-
ndigen Fällung unzureichende Menge Ammoniak, so erhält
n nach Grouvelle ein weißes, pulveriges, basisches
lz, welches 81,7 Zinkoryd, 13,7 Salpetersäure und 4,6
asser enthält.

Isenik-saures Zink. (Arséniate de Zinc.)

1812. Löst man Zink in Salpetersäure auf, so entbin-
t sich Arsenikwasserstoffgas, während sich zugleich auch Arse-
absetzt. Das sich hierbei bildende Zinksalz ist noch nicht
her untersucht worden. Die Arsenik-säure wirkt so hef-
auf das Zink, daß im Augenblick des Einwirkens des
nwirkens beider Körper eine Detonation erfolgt, und zwar
nn man ein Gemenge von Zink mit trockner Arsenik-säure
destilliren versucht.

Man erhält zwei Drittel-arsenik-saures Zink, wenn ein
liches arsenik-saures Salz in eine Zinkauflösung gegeben
rd. Das Salz ist weiß, unlöslich und leicht durch Was-
stoff reducirbar, indem es dadurch bei etwas erhöhter Tem-
peratur in Arsenikzink verwandelt wird.

Phosphor-saures Zink. (Phosphate de Zinc.)

1813. Löst man Zink in Phosphorsäure auf, so ent-
det sich Wasserstoff und man erhält doppelt-phosphor-sau-
Zink. Dieses Salz hat eine gummiähnliche Konsistenz
d krystallisirt nicht.

Gießt man phosphor-saures Natron in ein neutrales
nksalz, so erhält man zwei Drittel-phosphor-saures Zink,
elches weiß und unlöslich ist und vor dem Löthrohr ein
rscheinendes ungefärbtes Glas giebt.

Vor-saures Zink. (Borates de Zinc.)

1814. Es ist ein weißes, unlösliches und schmelzbares
alz. Im Feuer wird es bleibend gelb. Man erhält es durch

Doppelzerlegung aus borarsaurem Natron und schwefelsaurem Zink.

Kohlensaures Zink. (Carbonate de Zinc.)

1815. Es läßt sich leicht darstellen, wenn man auflöslche Zinksalze durch kohlensaures Natron zersetzt. Es ist ein weißes, unlösliches Pulver, welches in der Hitze sich zersetzt und in Säuren leicht auflöst. Dieses Salz ist basisch und enthält

4 At. Zinkoxyd	2012	72,8
3 = Kohlenensäure	411	15,0
6 = Wasser	336	12,2
	<hr/> 2759	<hr/> 100

Es ergibt sich daraus, daß im Moment der Bildung desselben $\frac{3}{4}$ Kohlenensäure entweichen.

1816. Es giebt auch ein natürliches basisches kohlensaures Zink, welches nach Smithson enthält:

3 At. Zinkoxyd	1509	71,1
2 = Kohlenensäure	275	13,0
6 = Wasser	336	15,9
	<hr/> 2120	<hr/> 100,0

1817. Auch ein neutrales kohlensaures Zink findet sich in der Natur, *) theils wasserfrei, theils hydratisch, bis-

	Krausig (1)	Krausnikiet (1)	Derb (2)	Von Loula in	
				Sibirien (2)	Sibirien (2)
Zinkoryd . .	64,8	65,2	64,6	62,7	62,2
Eisenoxyd . .	—	—	—	1,3	0,9
Manganoryd . .	—	—	—	1,0	1,9
Kohlensäure	35,2	34,8	35,4	35,0	35,0
	100,0	100	100	100	100

Kieselsaures Zink. (Silicate de Zinc.)

In der Natur findet sich ein wasserfreies und ein wasserhaltiges Silikat.

1818. Wasserfreies Zinksilikat. Es wurde erst kürzlich in New-Jersey (vereinigte Staaten) gefunden. Es krystallisiert in regulären sechsseitigen Säulen, ist grünlich und durchscheinend. Im Feuer ist es unschmelzbar und wird selbst in sehr hoher Temperatur nicht zerlegt. Der Hauptbestandtheil besteht es aus 1 At. Zinkoryd und 1 At. Kieselsäure, enthält aber noch fremdartige Substanzen beigemengt. Man fand darin Zinkoryd 71,32, Bleioryd 2,66, Eisenoryd 6,7, Kieselerde 25,35.

1819. Wasserhaltiges Zinksilikat (Zinkglas oder Kieselsäurezinkspath.) Diese Verbindung wurde zuerst von den Mineralogen elektrischer Galmey genannt. Es ist weiß, gelb oder bläulich, krystallisiert in 4 oder 6seitigen Säulen, ist unschmelzbar und wiegt 3,43. Durch Erwärmen wird er elektrisch. Von Säuren wird der Kieselsäurezink nicht angegriffen und hinterläßt dann eine Kieselsäuregallerte. Nach den damit angestellten Analysen enthält er:

	von Loul.	von Sibirien.	von Zimburg.
Zinkoryd . .	66,8	64,7	66,8
Kieselerde . .	24,1	25,3	24,9
Wasser . .	7,4	9,5	7,5
Eisen . .	0,3	—	Blei und Zinn 0,3
Kohlensäure . .	—	—	0,4
	98,6	99,5	99,9

Nimmt man an, daß der Gehalt an kohlensaurem Salz nur zufällig ist, so würde der Kieselsäurezink aus 1 At. Zinkoryd, 1 At. Kieselerde und 1 At. Wasser zusammengesetzt seyn.

(1) Smithson. (2) Berthier.

Galmey. (Calamines.)

1820. Das Zink wird theils aus den natürlichen kohlensauren oder auch aus den kiesel-sauren Verbindungen selbst gewonnen. Erst Smithson wies nach, daß die Zinkminerale, welche man ehemals als Galmey aufführte, in zwei Hauptarten zerfallen, nämlich in das wasserfreie oder anhydritartige kohlensaure Zink und in das kiesel-saure Zink und ohne Wassergehalt. Wir führten bereits oben die verschiedenen Arten dieses Minerals auf, allein selten kommen sie getrennt von einander vor. Die Metallurgen unterscheiden dieselben nicht und zählen dazu noch die Gemenge, welche sie unter sich, theils mit kohlensaurem Eisen und Mangan enthalten. Es giebt sehr viele Gemenge dieser Art, die man hauptsächlich in zwei Abtheilungen bringt und theils als weissen Galmey aufführt, der entweder kohlensaures oder kiesel-saures Zink ist nebst wenig Eisen, oder zu dem rothen Galmey zählt, welcher ebenfalls eine kohlensaure oder kiesel-saure Verbindung ist, aber stets Eisenorydhydrat enthält.

1821. Weisser Galmey. Er ist graulich oder gelblichweiss und dicht; im Bruche eben, glanzlos und wasserhaltig. Nach John enthielten zwei Varietäten davon

	Tarnowitz.	Radepitz.
Zinkoryd	60,17	53,50
Kohlensäure	39,83	46,50

1822. Rother Galmey. Dieser ist ziegelroth, bräunroth oder ockergelb, dicht oder erdig, eben im Bruche, glanzlos und wiegt 4 bis 4,33. John fand in zwei Varietäten

	Andipitar.	Beuthen.
Zinkoryd	39,00	35,0
Kohlensäure	15,00	24,37
Wasser		10,63
Unauflöslicher Rückstand aus Kieselerde, Kalk, Eisen und Mang.		
gan bestehend	45,0	30,0
	100,0	100,0

Nach Karsten enthalten zwei andere Varietäten

	Scharley.	Wichowiz.
Kohlensäure	27,41	25,10
Wasser	3,61	
Zinkoryd	44,50	37,30
Manganorydul	1,66	—
Manganoryd	0,00	1,75
Eisenerdul	3,27	—
Eiseneryd	13,25	34,56
Kieselerde	0,66	0,83
Thonerde	3,58	0,40
	97,97	99,94

Die erstere von Karsten analysirte Varietät war gelbroth und späthig. Sie besteht aus kohlensaurem Zink, Eisen und Mangan nebst beigemengtem Eiseneryd. Die zweite Varietät war roth und glich einem dichten Thoneisenstein; sie ist ein Gemenge von kohlensaurem Zink und Eiseneryd. *)

Thonsaures Zink oder Gahnit, Automolith. (Aluminate de Zinc.)

1823. Dieses Mineral ist selten; man fand es zu Fahlun in kleinen regulären Octaedern von dunkelgrüner Farbe. Sein spez. Gew. ist 4,261. Vor dem Löthrohr ist es für sich

*) Der Galmey findet sich besonders im Übergangs- und selbst im jüngern Kalk, meist in regellosen Flözen und in liegenden Stöcken mit Blei-, Kupfer- und Eisenerz. Der Kalk ist in der Nähe des Galmey zu Dolomit umgewandelt. Die Orte dieses Vorkommens sind Oberschlesien, Aachen, Polen, Kärnten u. a. u. S.

unsmelzbar, mit Borax aber schmilzt es zu einem grüne in der Kälte farblos erscheinenden Glase. Es besteht aus 24,25 Zinkoxyd, 9,25 Eisenoxyd, 60 Thonerde und 4 Kieselersde.

Betrachtet man die Letztere, so wie das Eisenoxyd zufällige Gemengtheile, so bleibt noch eine Verbindung von Thonerde und Zinkoxyd, in welcher der Sauerstoff der erste sechsmal mehr beträgt als der des Zinkoxydes, was an der Zusammensetzung des Pleonasts erinnert.

Roths Zinkoxyd (Brucite) und Franklinit oder Zinkeisenerz.

1824. Mit diesem Namen bezeichnet man zwei, die Hauptmasse eines sehr mächtigen und ausgedehnten Erzlagers in New-Jersey bildende Zinkminern, welche, obgleich sie ineinander vorkommen, sich doch sowohl durch ihre Farbe als ihre Mischung leicht von einander unterscheiden lassen.

Roths Zinkoxyd. Es ist dunkel oranienfarb, ist dem blutrothen nähernd als unregelmäßige Körner und Mineralmassen eingewachsen. Spez. Gew. = 622; im Bruch glänzend, in einer Richtung blätterig, in der andern muschlig. In dünnen Blättern durchscheinend. Vom Stahl wird es geritzt. Es läßt sich leicht pulvern und giebt ein oranien gelbes Pulver. In der Luft überzieht es sich mit einer

icht auf. Es enthält 66 Eisenoxyd, 16 rothes Manganoxyd und 18 Zinkoxyd. Die magnetische Eigenschaft dieses Minerals zeigt jedoch, daß die Analyse nicht ganz richtig seyn kann.

Zinklegirungen.

Das Zink kann mit Eisen und Zinn legirt werden; man wendet diese Legirung zwar nicht an, allein sie kommen doch bisweilen bei technischen Arbeiten vor.

1826. Legirung von Zink und Eisen. Schon im Jahre 1742 fand Malouin, daß man mit Zink eine Art von Weißblech herstellen kann. Taucht man nämlich eine wohl gereinigte Zinktafel in eine Salmiakauflösung, taucht sie in geschmolzenes Zink und zieht sie schnell wieder heraus, so findet man sie mit einer gleichmäßigen fest anhaftenden Zinkkruste überzogen. Es ist übrigens nicht sehr wahrscheinlich, daß diese Art Weißblech noch eine nützliche Anwendung finden wird. Vielleicht aber dürfte statt des reinen Zinks eine Legirung von Zink und Zinn vortheilhaft anzuwenden seyn.

Das Zink läßt sich mit dem Eisen nur schwierig verbinden, denn in der Schmelzhitze des Eisens verflüchtigt sich das Zink und das erstere Metall bleibt rein zurück. Daraus erklärt sich auch, warum zinkhaltige Eisensteine kein zinkhaltiges Roheisen geben. Dagegen ist eine niedrigere Temperatur weit geeigneter zur Bildung dieser Legirung; Rothglut reicht dazu hin, wenn man zu geschmolzenem Zink Eisenfeile giebt; es verbinden sich dann einige Prozente Zink damit. Auch das käufliche Zink enthält 1—2 Proz. Eisen.

Die Gegenwart des Eisens im Zink muß dem beim Reinigen des rohen Zinks üblichen Verfahren zugeschrieben werden; man schmelzt es nämlich in gußeisernen Kesseln, läßt es darin ruhig stehen und gießt es dann in Tafeln. Durch längere Berührung mit dem Eisen wird dieses nach und nach angegriffen, und man kann sogar nach Verlauf einer gewissen Zeit vom Boden des Kessels eine Zinkeisenlegirung abnehmen, aus welcher man durch Destillation Zink abscheiden

1830. Die Blende wird gewöhnlich durch Säuren zerlegt. *) Man behandelt einen Theil Blendepulver mit 3—4 Thl. Salpetersäure und erwärmt das Gemenge allmählig. Die Auflösung wird abgegossen und der Rückstand mit 1 Thl. Königswasser gekocht. Bleibt nun wieder ein Rückstand, so filtrirt man denselben und süßt ihn wohl aus. Gewöhnlich besteht derselbe aus schwefelsaurem Blei und Kieselerde. Ist derselbe trocken gewogen worden, so glüht man ihn, um den Schwefelgehalt kennen zu lernen, der aus dem Gewichtsverluste gefunden wird. Das rückständige Gemenge wird durch kohlensaures Natron zerlegt, wie dieß später bei der Bleiprobe gezeigt werden wird.

Die saure Flüssigkeit enthält Schwefelsäure, Zink, Kupfer, Zinn, Eisen und Mangan. Will man vermeiden, daß auch Erdbasen damit gemengt sind, so behandelt man die Blende, ehe man solche zerlegt, mit verdünnter Salzsäure. Die Schwefelsäure ausgenommen, welche man durch Chlorbarium bestimmt, so wird die Blende bei der Analyse gerade so behandelt wie der Galmei.

1831. Berthier schlug eine Probirmethode vor, welche wegen der Schnelligkeit, mit der sie ausgeführt werden kann, Vortheile darbieten dürfte. Das Zink verbindet sich leicht mit dem Kupfer und bildet damit eine, selbst in der Weißglühhitze sich nicht verändernde Legirung, wenn das Zink darin nicht über 10 Proz. beträgt. Man kann also das

1832. Die Legirungen von Eisen und Zink lassen sich leicht zerlegen; man löst sie in Salpetersäure auf und fället das Eisenoxyd daraus mittelst überschüssigem Ammoniak, welches das Zinkoxyd auflöst.

Legirungen von Zink und Zinn werden gleichfalls mit Salpetersäure behandelt, welche Ersteres auflöst und das Zinn in unlösliche Zinnsäure verwandelt.

Das Zink, seine Minern und die Hüttenprodukte aus denselben, enthalten oft Cadmium; wie dieses aufgefunden und quantitativ bestimmt wird, soll im folgenden Kapitel gezeigt werden.

Analysirung anzuwenden, gebräuchlich. Zu dem Ende werden 100 Thl. Kupferblech oder Kupferfeilspäne mit 25 Thl. geröstetem Zinkerg und mit 12 1/2 Thl. Kohlenstaub vermengt und in einem Thontiegel geschmolzen. Der Zinkgehalt wird aus der Gewichtsabnahme des Kupfers gefunden. N. u. C.

Capitel V.

Radium. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

1833. Es wurde dieses Metall im Jahre 1818 von Herrmann in Zinkblumen entdeckt, welche man mit Arsenik verunreinigt glaubte. Gleich diesem besitzt nämlich das Radium die Eigenschaft, sich leicht zu verflüchtigen und auch ein gelbes Sulphurid zu bilden. Übrigens lassen sich beide Metalle in anderer Beziehung leicht von einander unterscheiden und das Radium hat dagegen wieder sehr viel Ähnlichkeit mit dem Zink, mit welchem es auch gewöhnlich in der Natur vorkommt. Eine genaue Beschreibung dieses Metalles und eine gründliche Untersuchung seiner wichtigsten Verbindungen verdanken wir Stromeyer.

Bereits wendet man das Radium mit Schwefel verbunden als eine sehr haltbare gelbe Farbe in der Malerei an, und ohne Zweifel würde man schon viel häufiger Gebrauch davon machen, wenn es wohlfeiler wäre.

rothglüht und verflüchtigt sich nur etwas später als das Quecksilber. Der fast geruchlose Dampf verdichtet sich eben so leicht als die Quecksilberdämpfe zu Tropfen, welche auf ihrer Oberfläche krystallisiren.

In gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Kadmium nicht stärker als das Zinn; erhitzt man es dagegen an der Luft, so verbrennt es ebenso leicht als dieses und verwandelt sich in ein bräunlich-gelbes, feuerbeständiges Dryd. Die Salpetersäure löst es leicht auf. Von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und sogar von Essigsäure wird es unter Wasserstoffentbindung angegriffen, aber dieser Angriff ist nur schwach, besonders von der Essigsäure, selbst wenn Wärme angewendet wird. Die Auflösungen sind farblos und werden durch Wasser nicht gefällt.

Die Alkalien oxydiren dieses Metall unter Mitwirkung der Wärme. Mit salpetersaurem und chlorsaurem Kali detonirt es gleich dem Zinn.

1835. Mit den meisten Metallen verbindet sich das Kadmium; wenn es, um die Drydbildung zu verhindern, unter Ausschluß der Luft damit erhitzt wird. Die erzeugten Legirungen sind meist spröde und farblos; übrigens hat man bisher nur wenige genau untersucht.

Die Kupferlegirung ist weiß, ins Gelbliche spielend und im Innern kleinblättrig. Sie ist sehr spröde, denn schon 1 Proz. Kadmium ertheilt dem Kupfer eine bedeutende Sprödigkeit. Erhitzt man diese bis zum Schmelzen des Kupfers, so verflüchtigt sich das Zink vollständig daraus. Man hat demnach bei der Messingfabrikation nicht zu befürchten, daß Kadmium in dieser Legirung bleiben und schaden könnte. Es ist deshalb auch erklärlich warum die Tutia gewöhnlich Kadmium enthält.

Die Legirung von Platin und Kadmium gleicht äußerlich dem Arsenikkobalt sehr; sie ist silberweiß, sehr fein blättrig, spröde und schwer schmelzbar. 100 Thl. Platin mit Kadmium so lange erhitzt bis der Überschuß des Letzteren sich vollständig verflüchtigt hat, behalten 117,5 davon zurück.

Auch mit Quecksilber vereinigt sich das Kadmium schon in der Kälte sehr leicht. Das erzeugte Amalgam ist silber-

weiß, hat ein körniges Gefüge und krystallisirt in Octaedern. Es ist hart und spröde und schwerer als das Quecksilber. Ein aus 100 Quecksilber und 27,78 Radium bestehendes Amalgam schmilzt schon bei 75° .

1836. Das Radium wird immer aus Zinkminern gewonnen. Da es noch flüchtiger als dieses Metall ist, so fängt man die radiumreichen ersten Produkte der Destillation auf. Um beide Metalle aber vollkommen von einander abzuscheiden, löst man die radiumhaltigen Substanzen in Schwefelsäure auf.

Man leitet durch die noch saure Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wodurch das Radium als gelbes Schwefelmetall gefällt wird. Der Niederschlag, der häufig auch Schwefelkupfer und Schwefelzink enthält, wird filtrirt und ausgesüßt; hierauf löst man ihn in concentrirter Salzsäure auf und verjagt durch Abdampfen die überschüssig angewendete Säure. Der Rückstand wird nun in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuß versetzt, um das gebildete kohlensaure Zink und Kupfer wieder aufzulösen. Hat man den Niederschlag von kohlensaurem Radium gut ausgesüßt und getrocknet, so glüht man ihn, um die Kohlensäure zu verjagen; das rückständige Dryb kann sodann in mäßiger Rothglühhitze in einer Glas- oder Thonretorte, nachdem es mit Bleiorß gemengt worden, reducirt

Kadmiumoxyd. (Oxide de Cadmium.)

1837. Bis jetzt kennt man bloß ein Oxyd vom Kadmium, dessen Farbe nach Umständen wechselt; es ist bräunlich gelb, hellbraun und dunkelbraun, oder selbst schwärzlich. Dieses Oxyd ist sehr feuerbeständig und verliert selbst in der größten Hitze seinen Sauerstoff nicht. Wird es mit Kohle gemengt, so reducirt es sich schon ehe es rothglühend wird, äußerst schnell. Im schmelzenden Borax löst es sich leicht auf und giebt eine durchsichtige Glasperle. Im Wasser ist es unlöslich, bildet aber damit ein farbloses Hydrat, welches allmählig Kohlensäure aus der Luft anzieht, und sein Wasser in der Hitze leicht verliert.

Die fixen Alkalien lösen vom Kadmium nur wenig auf, begünstigen aber dessen Verbindung mit Wasser; dagegen wird es vom Ammoniak aufgelöst. Wird diese Auflösung abgedampft, so verflüchtigt sich das Ammoniak wieder und das Kadmiumoxyd bildet eine gallertartige Hydratmasse.

Mit den Säuren verbindet sich dieses Oxyd zu Salzen und zeigt sich als eine ziemlich starke Basis, indem es sehr beständige und bestimmt charakterisirte Verbindungen bildet. Man stellt das Oxyd gewöhnlich dar, indem man seine Salze durch Kali oder Natron fället; der Niederschlag ist ein Hydrat, kann aber durch Rothglühen seines Wassers beraubt werden. Es besteht aus 1 At. Kadmium = 696,77 und 1 At. Sauerstoff = 100.

Chlorkadmium. (Chlorure de Cadmium.)

1838. Das Chlorkadmium krystallisirt in kleinen, rechtwinklichen Säulen, die leicht in der Wärme auswittern und sehr auflöslich sind. Es kommt noch unterhalb der Rothglut in den feurigen Fluß, nachdem es sein Krystallwasser verloren hat, und erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen durchsichtigen, etwas metallisch glänzenden Masse, die an der Luft bald wieder zu Staub zerfällt. In höhern Hitze-graden sublimirt sich das Chlorkadmium. Es enthält 1 At. Kadmium = 696,77 und 2 At. Chlor = 442,64.

Man bereitet es durch Auflösen des Kadmiummetalls oder seines Oxydes in Salzsäure.

Bromkadmium. (Bromure de Cadmium.)

1839. Das Brom wirkt nur auf das Kadmium ein, wenn man es in Dämpfen über das fast rothglühende Metall leitet. Das sich bildende Bromkadmium kondensirt sich an den Wänden der Röhre. Auch wenn man Brom, Wasser und Kadmium zusammen erhitzt, bildet sich diese Verbindung. Sie ist sehr löslich im Wasser und krystallisirt aus konzentrirter Auflösung beim Erkalten in langen, weißen, nadelförmigen Säulen. Es verhält sich übrigens dem Chlor, Kadmium sehr ähnlich und löst sich im Alkohol, Äther, in konzentrirter Essigsäure, so wie in Salzsäure unverändert auf. Es besteht aus 1 At. Kadmium = 696,7 und 2 At. Brom = 978,3.

Jodkadmium. (Iodure de Cadmium.)

1840. Das Jod vereinigt sich sowohl auf nassem als auf trockenem Wege mit dem Kadmium und die Verbindung krystallisirt in schönen sechsseitigen Tafeln. Diese Krystalle sind farblos, durchsichtig und an der Luft unveränderlich. Sie schmelzen äußerst leicht durch Erwärmung, zerlegen sich aber in höhern Hitzgraden und entlassen Jod. Im Wasser und Alkohol sind solche leicht auflöslich. Sie bestehen aus 1 At. Kadmium = 696,7 und 2 At. Jod = 1566,0.

Schwefelkadmium. (Sulfure de Cadmium.)

1841. Bisher war nur eine Schwefelkadmium-Verbindung bekannt.



lung, wenn man ein Gemenge von Schwefel und Radiumoryd erhitzt. Am leichtesten bereitet man sich dasselbe, wenn entweder Schwefelwasserstoff oder ein aufgelöstes Schwefelalkalimetall mit einer Radiumauflösung zusammengebracht wird.

Dieses Schwefelmetall läßt sich wegen seiner Schönheit und Beständigkeit, und weil es sich äußerst leicht mit andern Farben vorzüglich mit Blau mischen läßt, sehr vortheilhaft in der Malerei anwenden. Schon bereitet man es sowohl in Deutschland als in Paris zu diesem Zwecke im Großen. *) Es besteht aus 1 At. Radium = 696,7 und 1 At. Schwefel = 201,1, oder enthält in 100 Thl. 77,6 R. und 22,4 S.

Phosphorkadmium. (Phosphure de Cadmium.)

1842. Das durch direkte Vereinigung seiner Bestandtheile bereitete Phosphorkadmium ist grau, schwach metallisch glänzend und ziemlich spröde. Auf glühende Kohlen geworfen brennt es mit schöner Phosphorflamme und verwandelt sich in phosphorsaures Salz. Die Salzsäure zerlegt es unter Entbindung von Phosphorwasserstoff.

Radmiumsalze.

1843. Die Radiumsalze sind noch nicht alle speziell untersucht worden, aber Stromeyer lehrte uns ihre Eigenschaften im Allgemeinen sehr genau kennen. Das Radiumoryd ist eine starke Basis, die fast nur farblose Salze bildet. Die im Wasser auflöslichen schmecken sehr herb, metallisch, sind krystallisirbar und zeichnen sich durch folgende Eigenschaft aus:

Die firen Alkalien fällen das Radiumoryd als weißes, im Ueberschuß des Fällungsmittels nicht auflösliches Hydrat, wodurch es sich vom Zinkoryd unterscheidet. Durch

*) Ein solches Radiumgelb soll nach den vom Gewerbeverein in Berlin angestellten Versuchen dem Chromgelb im Feuer des Tons nicht nachstehen; mit Kremsierweiß, Kravetgelb, Ocher, Binnover, Krapplack, Kobaltblau stand es gut, aber nicht mit Kupferfarben. N. n. E.

Ammoniak wird es ebenfalls weiß gefällt, im Ueberschuß desselben löst sich aber der Niederschlag auf. Die kohlensauren Alkalien fällen kohlensaures wasserfreies Cadmiumoxyd, während aus Zinksalzen unter gleichen Umständen ein hydratisches Salz gefällt wird. Durch kohlensaures Ammoniak wird ein im Ueberschuße desselben nicht auflöslicher Niederschlag gebildet, wodurch es sich wesentlich vom Zink unterscheidet. Phosphorsaures Natron fället die Cadmiumsalze weißpulverig, während es in Zinksalzen einen schuppig-krySTALLINEN Niederschlag erzeugt. Schwefelwasserstoff und die kohlensauren Salze präcipitiren das Cadmium schwefelwasserstoffsauren Salze präcipitiren das Cadmium orangegelb; der Niederschlag hat Ähnlichkeit mit Schwefelarsenit, und kann deshalb wohl dafür angesehen werden; er ist übrigens mehr pulverig und fällt schneller nieder, löst sich auch leichter in concentrirter Salzsäure auf und unterscheidet sich besonders durch seine Feuerbeständigkeit vom Schwefelarsenit.

Durch das gelbe Cyaneisencalium werden die Cadmiumauflösungen weiß gefällt. Gallustinktur verändert sie nicht. Durch Zink wird das Cadmium metallisch niedergeslagen.

Schwefelsaures Cadmium. (Sulfate de Cadmium.)

1844. Das schwefelsaure Cadmium krystallisirt in ge-

Man bereitet dieses Salz, indem man entweder das kohlische Kadmium oder dessen Dryd in Schwefelsäure löst.

alpetersaures Kadmium. (Nitrate de Cadmium.)

1845. Es krystallisirt dasselbe in Säulen oder Nadeln, in strahlenförmigen Massen zusammengehäuft sind, und schmilzt an der Luft zerfließen. Das Salz besteht aus 1 At. Dryd und 1 At. Säure und nimmt beim Krystallisiren 8 At. Wasser auf.

phosphorsaures Kadmium. (Phosphate de Cadmium.)

1846. Es ist pulverförmig, im Wasser unlöslich und schmilzt in starker Rothglut zu einem durchscheinenden Glase: 100 Thl. enthält es 64 Base und 36 Säure.

borsaures Kadmium. (Borate de Cadmium.)

1847. Man erhält es, indem man neutrales schwefel-saures Kadmium durch Borax fället. Der Niederschlag ist im Wasser fast unlöslich und besteht im wasserfreien Zustand aus 72,12 Dryd und 27,88 Säure.

Kohlensaures Kadmium. (Carbonate de Cadmium.)

1848. Das kohlensaure Kadmium ist pulverförmig und unlöslich im Wasser. In der Hitze verliert es seine Säure und besteht aus 25,68 Kohlensäure und 74,32 Dryd.

Analyse kadmiumhaltiger Körper.

1849. Bisher fand man das Kadmium nur in den Zink-erzen, so wie in den Produkten der Zinkhütten und zwar gewöhnlich nur in sehr geringer Menge. Es kommt z. B. in braunen ungarischen Blende, die sehr schwefeleisenhaltig viel Schwefelkadmium vor. Das käufliche Zink enthält

gewöhnlich nur sehr wenig Cadmium, theils weil dieses Metall so flüchtig ist, theils weil es nur in geringer Quantität in den Zinkerzen sich findet; die Ofenbrüche haben jedoch gerade wegen ihrer Flüchtigkeit noch am meisten davon aufweisen und zwar gewöhnlich 1 bis 2 Procente.

Selten hat man etwas anderes zu analysiren als Gemenge von Zink und Cadmium oder Kupfer und Cadmium. Die beiden ersteren sind leicht von einander zu trennen. Das Zink fällt das Cadmium aus seinen Auflösungen, oder das kohlensaure Ammoniak löst von den zugleich gefällten zwei kohlensauren Salzen das kohlensaure Zink wieder auf, so bald es im Ueberschuß zugegeben wird; damit aber die Einwirkung vollständig erfolge, digerirt man das Gemenge einige Zeit lang.

Kupfer und Cadmium können ebenfalls durch kohlensaures Ammoniak von einander getrennt werden. Auch Schwefelwasserstoff läßt sich zu dem Ende vortheilhaft anwenden, weil das Kupfer zuerst davon gefällt wird. Verfähet man nur einigermaßen vorsichtig dabei, so läßt sich alles Kupfer scheiden und man hat zuletzt das Cadmium noch sehr rein.

Hätte man ein Gemenge von den drei erwähnten Metallen, so ließe sich das Cadmium wiederum zuerst durch kohlensaures Ammoniak davon abscheiden und die kupfer- und zinkhaltige Auflösung würde dann behandelt werden wie eine
Auflösung von Messing.

Capitel VI.

Nickel. Binäre Verbindungen und Salze
dieses Metalls.

350. Seit langer Zeit schon kennt man ein Mineral, welches die Alten Kupferrickel oder falsches Kupfer nannten. Hierne erwähnt desselben bereits 1694. stellte es stets zu den Kupfer- oder Kobaltminern, bis endlich 1751 ein neues Metall, das Nickel darin entdeckt.

Lange war die Existenz des Nickels zweifelhaft, weil dieses Metall nur äußerst schwierig von den letzten Antheilen des gewöhnlich damit verbundenen Arseniks, Kobalts und Eisens scheiden konnte *); jetzt aber waltet darüber mehr der geringste Zweifel ob.

1851. Das Nickel ist dem Kobalt sehr ähnlich. Man kann es ganz rein darstellen, wenn man seine Dryde durch Wasserstoff reduziert. Zum Schmelzen bedarf es einer sehr hohen Temperatur. Wird die Reduktion desselben durch Kohlen bewirkt, so schmilzt es bei 1500° Wedgwh., allein nach dem Abkühlen enthält es dann Kohlenstoff, und hinterläßt auch bei einer Auflösung in Säuren gleich dem Stahl einen schwarzen Rückstand. Nach Rosi und Waring erhält man ein kohlenreiches Nickel, wenn man Nickeloryd mit Kohlenpulver oder Harz mäßig erhitzt und die Masse nachher mit Salpetersäure behandelt, welche das reine Nickel auflöst und kohlennickel zurückläßt. Es ist dieses dem Graphit ähnlich und ohne Zweifel auch wirklicher Graphit, d. h. schuppiertes Kohlenstoff ohne Nickel.

Das Nickel ist grauweiß und steht hinsichtlich seiner Härte zwischen Silber und Stahl. Im Bruche ist es haackig.

Durch die vielen und sorgfältig angestellten Versuche Bergmans wurde diese Entdeckung bestätigt. N. u. E.

und als sehr zähes Metall auch ziemlich dehnbar. Seine Dichtigkeit wurde verschieden gefunden, je nachdem man geschmolzenes oder geschmiedetes Metall nahm und zwar von

Geschmolzenes Nickel. geschmiedetes Metall.

Richter	8,279 . . .	8,696
Lupputi	8,380 . . .	8,820
Tourte	8,402 . . .	8,932
Bauquelin und Häuy .	8,402 . . .	9,000

Es ist magnetisch, gleich dem Kobalt und Eisen, jedoch schwächer als dieses, indem nach Wollaston die magnetische Kraft des Eisens zu der des Nickels wie 4:1 verhält.

In trockner Luft oxydirt es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber in feuchter. In der Rothglühhitze verwandelt es sich durch den Kontakt mit der Luft in Dryb, allein man ist fast nie im Stande das Metall auf diesem Wege vollständig zu oxydiren, denn nach Lupputi nimmt es nur 4—5 Proz. Sauerstoff auf. Diese Erscheinung erklärt sich ohne Zweifel aus der galvanischen Einwirkung des Metalls gegen das Dryb. Das Arsenit und mehrere andere Metalle zeigen ein ähnliches Verhalten.

Das Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung von Säuren durch das Nickel zersetzt und nach Desprez zersetzt es das reine Wasser in der Rothglut. Koncentrirte Salpetersäure löst es unter Entbindung von Stickstoffoxyd auf; äußerst leicht ist es in Königswasser auflöslich.

Von Mineralsäuren und selbst von einigen Pflanzensäuren wird es aufgelöst; ebenso von Ammoniak, allein schwache Säuren greifen es nicht an. Nach Lupputti löst auch das Wasser etwas davon auf. Den Borax färbt es vor dem Rohr hyazinthroth. Es besteht aus 1 At. Nickel = 369,75 und 1 At. Sauerstoff = 100 oder in 100 Thl. sind enthalten 71 N. und 21,29 S.

Wird dieses Oxyd aus seinen Auflösungen gefällt, so bildet es ein apfelgrünes Hydrat. Getrocknet ist dieses pulverförmig. Es läßt sich auch krystallinisch darstellen, wenn man eine ammoniakalische Auflösung des kohlensauren Nickels kocht. Lupputti rath dieses Verfahren zur Bereitung des reinen Oxyds an. Es löst sich leicht in Säuren auf; in der Rothhitze verliert es sein Wasser, an der Luft aber mäßig gegläht wird es Überoxyd. Es besteht dieses Hydrat aus 1 At. Oxyd und 3 At. Wasser und enthält demnach 26 Proz. vom Wtern.

Man bereitet das Nickelorydhydrat durch Zersetzung der Nickelsalze mittelst Aetkali oder Natron.

Nickelüberoxyd. (Peroxide de Nickel.)

1853. Das Überoxyd ist schwarz und als Hydrat schwarzgrün. Schon bei gelinder Hitze entbindet sich aus letzterem Wasser und endlich auch Sauerstoff. In der Weißglut verwandelt es sich gänzlich in Oxyd. In Säuren löst es sich auf und bildet damit Oxydsalze, während Sauerstoff sich entbindet. Mit Salzsäure bildet es ein Nickelchlorid, und Chlor wird frei. Im Ammoniak löst es sich unter Entbindung von Stickgas auf, wobei dann Nickelorydammoniak erzeugt wird. Das Kobaltüberoxyd besitzt diese Eigenschaft nicht. Es besteht das Nickelüberoxyd aus 2 At. Nickel = 739,41 und 3 At. Sauerstoff = 300.

Man bereitet es, indem man salpetersaures Nickel in äßiger Hitze glüht, oder noch leichter, wenn man Chlor in geschmolzenes Nickelorydhydrat leitet. Thénard wendet dem Ende eine Chlorkalkauflösung an.

die Glasröhre hyazinthroth; in der Hitze ist die Farbe dunkel, beim Abkühlen aber wird sie heller. N. u. S.

Ehlornickel. (Chlorure de Nickel.)

1854. Das dem Dryd entsprechende Chlorid des Nickels erhält man ganz einfach durch Auflösen des ersteren in Salzsäure. Auch das Nickelmetall löst sich in Salzsäure auf, wobei sich Wasserstoffgas entbindet, und ebenfalls Ehlornickel gebildet wird. Dampft man die Flüssigkeit ab, so erhält man apfelgrüne Krystalle oder wasserhaltiges Nickelschlorid. Es löst sich dasselbe in $1\frac{1}{4}$ Thl. Wasser von 10° C auf, schmeckt wie die Nickelsalze und zerfließt an der Luft. Auch im Alkohol löst es sich auf und färbt dessen Flamme blaßblau.

In der Hitze verliert es sein Wasser und verwandelt sich in eine gelbe ockerige Masse, welche wasserfreies Ehlorid ist. Kommt diese jedoch wieder mit Wasser zusammen, so wird sie aufs Neue grün. Aus der gelben Farbe des wasserfreien Nickelschlorides läßt sich die grüne Farbe der aus einem Gemenge von Ehlorkobalt und Ehlornickel bestehenden sympathetischen Linte erklären.

Das Nickelschlorid enthält

1 At. Nickel	369,7	. . .	45,5	} 100
2 At. Eblor	442,6	. . .	54,5	
1 wasserfreies Eblorid . . .	812,3	. . .	48	} 100
20 At. Wasser	896,0	. . .	52	
1 At. Krystallif. Nickelchlorid	1708,3			

Nach Luypputi scheint das Ehornickel sich mit salzsau-

1855. Erhitzt man Chlornickel sehr stark, so erleidet es eine merkwürdige Veränderung. Nach Proust bildet es gelbe Dämpfe, welche sich in schönen, goldähnlichen Schuppen oder Blättchen condensiren. Einige Tage der Luft ausgesetzt ziehen diese Krystalle wieder Feuchtigkeit an und werden grün. In Salzsäure lösen sie sich, selbst bei Erwärmung, nur schwierig auf. Proust betrachtet sie als einfaches sublimirtes Nickelchlorid, wogegen Lassaigue sie für ein besonderes Chlorid hält, welches 66 Proz. Chlor enthält und so nach dem Nickelüberoxyd entsprechen würde.

Die Natur dieser Verbindung, welche von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen wird, ist übrigens noch nicht genau erforscht; sie bildet sich auch, wenn man Chlor direkte auf Nickel einwirken läßt.

Bromnickel. (Bromure de Nickel.)

1856. Läßt man über dunkelrothglühende Nickelstabschne Bromdämpfe streichen, so werden diese absorbirt und das Nickel färbt sich bräunlich. Stark geglüht wird diese Verbindung dem Mustergolde ähnlich und sublimirt sich endlich theilweise, indem zugleich eine Zersetzung beginnt. Wasser, Brom und Nickel wirken in der Siedhitze dergestalt, auf einander ein, daß sich Bromnickel bildet. Die Flüssigkeit ist grün, wird durch Concentriren bräunlich, und giebt endlich beim Erkalten schmutzig weiße, zerfließliche Krystalle. Läßt man eine Auflösung von Bromnickel an der Luft stehen, so setzt sich etwas Nickeloryd daraus ab; dampft man hierauf die Solution zur Trockne ab, so bleibt ein röthliches Bromid, welches leicht an der Luft zerfließt und in Alkohol, Äther, Salzsäure und Ammoniak auflöslich ist.

Das sublimirte Bromnickel löst sich langsamer in Wasser auf als das andere.

Iodnickel. (Iodure de Nickel.)

1857. Es ist braun, schmelzbar, im Wasser löslich und färbt dieses grün; es bildet sich sowohl durch direkte Einwirkung des Jods auf Nickel, als auch wenn man Nickeloryd in Salzsäure auflöst.

Chlornickel

Sulfure de

1851. Das

erhält man ganz

säure. Auch

bei sich Wa

gebildet mi

man apfe

Es löst

schmet

im W

darstellen, wenn man

reduziert. Sehr wohl

Zusammenschmelzen des Arsenit

Das sich bildende Schwe

Schwefelkalium und das Schwe

Mittels dieses Verfahrens, das

scheidet man das Nickel aus seinen

läßt sich auch darstellen, wenn man koh

oder Nickeloryd mit überschüssigem Schwe

erzeugte Schwefelnickel schmilzt zu einem

Zusammen. Das nach Wöhlers Verfahren dar

Sulfurid ist bronzegelb ins stahlgraue spielend und

nur in Form glänzender Blättchen oder Schüpp

Es ist nicht magnetisch, spröde und ziemlich hart.

Salpetersäure und im Königswasser löst es sich auf.

Man findet es als Haarkies in der Natur; es ist

ein Mineral, kommt auf dem Harze und im Sie

gen vor und enthält 1 At. Nickel = 509,75 und 1 At.

Schwefel = 201,16 oder in 100 Thl. 64,58 N. und 35,42 S.

1859. Das Schwefelnickel kann auch ein Hydrat bil

den, und dieses entsteht, wenn man Nickelsalze durch Schwe

in effigsaurem Nickel weit leichter Schwefelnickel als in schwefelsauren und salpetersauren Salze. Das aus saurem Nickel erhaltene Sulphurid stellt sich in gelben, metallisch glänzenden Blättchen dar, ganz dem geschmolzenen Schwefelnickel ähnlich.

Die einfachen Schwefelalkalimetalle und das schwefelwasserstoffsaure Ammoniak zerlegen äußerst leicht alle Nickelsalze, und sind deshalb auch sehr empfindliche Reagenzien für Nickel. Aus konzentrirteren Auflösungen fällen sie dieses in Form bräunlich schwarzer Flocken, sehr verdünnte Solutionen werden dagegen nur grün gefärbt und erst bei längerem Stehen setzt sich auch ein schwarzbrauner Niederschlag daraus ab. Wendet man Schwefelkalium oder Natrium besonders aber Schwefelwasserstoffammoniak an, so bleibt in der Auflösung eine noch merkliche Spur von Nickel.

Wird das gefällte hydratische Schwefelnickel bei 100° getrocknet, so behält es sein Wasser, in der Rothglut aber verliert es dasselbe und entbindet schweflichte Säure, indem Einfach-Schwefelnickel mit Unter-Schwefelnickel zurückbleibt.

Unter-Schwefelnickel. (Sous-Sulfure de Nickel.)

1860. Läßt man nach Arfwedson Wasserstoff über rothglühendes schwefelsaures Nickel streichen, so entbindet sich schweflichte Säure und Wasser, und es bleibt ein Sulphurid als Rückstand, welches genau halb so viel Schwefel als das vorige enthält. Es ist schmelzbar und magnetisch. Berthier erhielt eine ähnliche Verbindung, als er schwefelsaures Nickel im kohlengefütterten Ziegel bei 150° Wedgw. reduzirte.

Phosphornickel. (Phosphure de Nickel.)

1861. Es ist weiß, sehr spröde, nicht magnetisch und enthält nach Pelletier 16 Proz. Phosphor. Man bereitet es, indem man ein Gemenge von Nickeloryd, Kohle und saurem phosphorsaurem Kalk glüht. Noch leichter läßt es sich darstellen, wenn Phosphorstücke auf rothglühendes Nickel

geworfen werden. Dieses Phosphormetall und das Phosphorsilber haben die merkwürdige Eigenschaft, in der Hitze mehr Phosphor aufzunehmen, als sie in der Kälte zurückhalten können.

Arseniknickel. (Arséniure de Nickel.)

Man kennt deren drei: ein künstliches und zwei natürliche.

1862. Halb-Arseniknickel. Berthier bereitet es durch heftiges Glühen des arseniksauren Nickels in einem Kohlentiegel. Die Säure und die Basis werden reducirt und ein Theil Arsenik verflüchtigt sich, während das Arseniknickel als geschmolzene Masse zurückbleibt. Diese enthält 1 At. Arsenik = 470 und 2 At. Nickel = 738.

1863. Einfach-Arseniknickel oder Kupfernickel. Dieses sehr häufig vorkommende Nickelerz findet sich in Gängen mit Silber, Kobalt und Kupfer. Man fand es bis jetzt vorzüglich in Sachsen, Hessen und Böhmen. Auch zu Allemont in Frankreich kommt es vor.

Dieses Erz ist blaß röthlich-gelb, metallisch glänzend, im Bruche uneben und körnig und riecht, mit dem Stahl geschlagen, nach Knoblauch. Krystallisirter Kupfernickel ist äußerst selten; man fand ihn bis jetzt nur in Niechelsdorf in Hessen. In starker Rothglut schmilzt dieses Mineral ohne

der Kupfernickel. In der Rothglut verliert sie Arsenik und wird Einfach-Schwefelnickel. Sie ist als Mineral unter dem Namen Arseniknickel bekannt und enthält 1 At. Nickel und 2 At. Arsenik.

Schwefel-Arseniknickel.

1865. Eine solche Verbindung findet sich in der Natur als Nickelglanz, aber auch die Hütten liefern ein hierher gehöriges Produkt, die Kobaltspeise.

Der Nickelglanz ist nicht krystallinisch, theils feinkörnig, theils dicht. Im Feuer verknistert er; durch Destillation erhält man aus ihm Schwefelarsenik. Berzelius fand im Nickelglanz von Voos:

Nickel . . .	29,94		
Kobalt . . .	0,92		
Eisen . . .	4,11		
Arsenik . . .	45,37		
Schwefel . . .	19,34		
Kieselerde . .	0,90		
	100,58		
		der Theorie nach	
		1 At. Nickel . .	369 35,5
		1 At. Schwefel . .	201 19,3
		1 At. Arsenik . .	470 45,2
			<hr/>
			1040 100,0

Baquetin untersuchte ein Schwefel-Arseniknickel, welches viel Schwefelantimon enthielt.

1867. Kobaltspeise. Sie ist ein Gemenge von verschiedenen Schwefel- und Arsenik-Verbindungen, welche sich bei der Smaltebereitung absondern. Die Smalte ist ein blaues Glas, welches man erhält, wenn Kieselsand, Pottasche und geröstetes Kobalterz zusammengeschmolzen werden. Da die Röstung nie ganz vollständig geschieht, so entreißt das noch nicht oxydirte Kobalt dem bereits oxydirten Nickel und Kupfer Sauerstoff und reducirt solche. Durch diese vortheilhafte Reduktion wird das blaue Kobaltglas viel reiner und das Nickel ist nicht verloren, indem es sich sammt dem Kupfer mit dem vorhandenen Schwefel und Arsenik verbindet und als ein König auf dem Boden der Schmelztiegel sich sammelt. Nach Berthier enthält die Kobaltspeise:

Nickel	49,0
Kobalt	3,2
Kupfer	1,6
Spießglanz	eine Spur
Arsenik	37,8
Schwefel	7,8
mechanisch eingemengten Sand	0,6
	<hr/> 100,0

Die Kobaltspeise kommt in den Handel und wird zur Darstellung des Nickels und seiner verschiedenen Verbindungen angewendet. Aus diesem Hüttenprodukt gewinnt man jetzt das Nickelmetall ziemlich wohlfeil durch ein erst weiter unten zu beschreibendes Verfahren. *)

Nickelsalze.

1868. Alle Nickelsalze sind grün, wenn nämlich die Säure nicht selbst eine charakteristische Farbe besitzt, wie dieß bei der Chromsäure der Fall ist. Die ihrer Zusammensetzung nach neutralen Salze reagiren stets sauer auf Lakmuspapier, wenn sie auflöslich sind. Sie schmecken anfangs süßlich adstringirend, dann herb metallisch; selbst die unlöslichen erzeugen endlich einen merklich metallischen Geschmack auf der Zunge. Sind die Nickelsalze auflöslich, so erregen sie, innerlich genommen, gewaltsames Erbrechen, ohne jedoch töd-

*) Nach die feingepulverte Speise erst für sich und dann mit Kohlenpulver

lich auf Thiere zu wirken, mit welchen man den Versuch anstellt.

Durch Erhitzen werden die meisten gelb, besonders wenn alles Wasser aus ihnen verflüchtigt ist. Schreibt man mit ganz neutralen Auflösungen auf Papier, so erscheinen bei gelinder Erhitzung gelbe Striche.

Das gelbe Cyaneisensalium erzeugt in den Nickelsalzen einen gelblich weißen, nur schwach ins apfelgrüne spielenden Niederschlag, der in Ammoniak auflöslich ist. Die Auflösung ist schmutzig rosenroth und wenn sie abgedampft wird, so bildet sich aufs Neue ein flockiger Niederschlag von fahlrother Farbe und krystallinischem, glänzendem Ansehen. Saure Nickelaufösungen werden weder durch Eisen noch durch Zink zerlegt. Das letztere Metall kann neutrale Auflösungen theilweise zerlegen, ohne jedoch das Nickel daraus zu fällen. Es reagirt nur vermöge seines Strebens Doppelsalze mit dem Nickel zu bilden, oxydirt sich auf Kosten des Wassers und fället das Nickeloryd theilweise. Auflösungen von Nickelsalzen, die etwas angesäuert worden, werden nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt. Durch Ammoniak werden sie blau gefärbt, ohne daß hierdurch ein Niederschlag entsteht.

Gallustinktur fället die verdünnten Auflösungen weißlich, allein der flockige Niederschlag löst sich in einem Überschuße des Fällungsmittels oder der Salzauflösung wieder auf. In diesem Falle aber erzeugt ein zugesetzter Ammoniaküberschuß einen dunkelfarbigen Niederschlag.

Die Nickelsalze haben eine Neigung Doppelsalze zu bilden.

Die Schwefelalkalimetalle fällen Schwefelnickelhydrat aus den Nickelaufösungen, welches in einem Überschuße des Fällungsmittels etwas auflöslich ist. Kali und Natron zerlegen die Nickelsalze und fällen Nickelorydhydrat daraus; dagegen werden die Doppelsalze des Nickels durch diese Alkalien nur theilweise zerlegt.

Schwefelsaures Nickel oder Nickelvitrinol.

(Sulfate de Nickel.)

1869. Koncentrirte kochende Schwefelsäure wirkt kaum auf das Nickel ein, dagegen greift die verdünnte Säure es

in der Wärme an und es entbindet sich Wasserstoffgas. Nach vollendeter Auflösung des Metalls bleibt ein kohligter Rückstand, wenn nämlich das angewendete Nickel mittelst Kohle reducirt war.

Der Nickelvitriol ist smaragdgrün, schmeckt anfangs süßlich adstringirend, dann herb metallisch. Er löst sich in 5 Thl. Wasser von 18° auf, ist aber weder in Äther noch in Alkohol auflöslich, weshalb er durch Lestereen sogar aus wässrigen Auflösungen gefällt wird. Es krystallisirt dieses Salz in geschobenen vierseitigen, vollkommen durchsichtigen Säulen, welche der Sonne ausgesetzt trübe werden. Beim Zerbrechen findet man sie aus vielen kleinen Octaedern zusammengesetzt. Bei $15-20^{\circ}$ Wärme krystallisirt nämlich das schwefelsaure Nickel in Octaedern, woraus sich dann diese Formveränderung erklärt. An der Luft verwittert es und wird weiß. In der Rothglühhitze verliert es sein Wasser, und es bleibt ein wasserfreies schwefelsaures Salz zurück, welches endlich bei noch stärkerem Glühen sich vollkommen zersetzt und Dryb hinterläßt. Es wird leicht durch Kohle reducirt und bildet ein basisches Salz. Das krystallisirte Salz besteht aus 1 At. Nickeloryd = 469,75, 1 At. Schwefelsäure = 501,16 und 14 At. Wasser = 787,50; es enthält in 100 Thl. 26,7 N. 28,5 S. und 44,8 W.

Das einfachste Verfahren zur Darstellung des Nickelvitriols ist die Auflösung des kohlensauren Nickels in Schwe-

1 Kali gemischt wird. Die Auflösung liefert Krystalle, welche mit dem schwefelsauren Magnesia-Ammoniak isomorph, etwas heller smaragdgrün als der Nickelvitriol sind. Sie schmelzen herb und metallisch und lösen sich in acht oder neun eisen Wasser von 10° auf. Erhitzt bis zum Rothglühen werden sie gelb, braun und endlich schwarz und zerfallen schließlich, so daß der Rückstand nur aus schwefelsaurem Kali und Nickeloryd besteht. Dieses Doppelsalz enthält 1 At. schwefelsaures Kali, 1 At. schwefelsaures Nickel und 12 At. Wasser oder in 100 Thl. 39,8 vom ersten, 55,5 vom zweiten und 24,7 Wasser.

1871. Schwefelsaures Nickeloryd-Ammoniak. Man erhält es wie das vorige, mit welchem es auch isomorph ist. Es ist hellgrün, schmeckt herb und kühlend zugleich. In 4 Thl. Wasser löst es sich auf und zerfällt bei der Rothglut so vollständig, daß nur Nickeloryd als Rückstand bleibt. Es enthält 1 At. schwefelsaures Nickel, 1 At. schwefelsaures Ammoniak und 1 At. Wasser oder in 100 Thl. 6 des ersten, 27,7 vom zweiten und 34,7 Wasser.

1872. Schwefelsaures Zinkoryd und Nickeloryd. Tuppiti erhielt dieses Doppelsalz, indem er Zinksaurem schwefelsaurem Nickeloryd auflöste; einfacher wäre jedoch, dasselbe durch Vermengen der beiden schwefelsauren Salze darzustellen. Das Doppelsalz krystallisiert wie der Nickelvitriol, ist hellgrün, in 3—4 Thl. kalten Wassers auflöslich und verwittert an der Luft. Dieses schwefelsaure Doppelsalz ist wahrscheinlich nur ein bloßes Gemenge, ähnlichen verschiedenen Gemengen von Eisen- und Kupfer-Nickel.

1873. Salpetersaures Nickel. (Sélénite de Nickel.)

Das noch feuchte Salz ist ein weißes unlösliches Pulver, welches getrocknet blaß-äpfelgrün wird. Das doppelt-salpetersaure Nickel ist eine auflösliche gummiähnliche Masse.

Salpetersaures Nickel oder Nickelsalpeter.

(Nitrate de Nickel.)

1873. Das Nickel löst sich sowohl in konzentrierter als in dünnter Salpetersäure unter Entbindung von Stickstoff-

oryd auf, und es bildet sich salpetersaures Nickeloryd. Wohlfeiler jedoch erhält man dieses Salz durch direkte Behandlung der Nickelminern oder der Kobaltspeise durch Salpetersäure. Das Salz ist grün, schmeckt wie der Nickelvitriol und löst sich in 2 Thl. Wasser von 10° auf. In trockner Luft verwittert es und in feuchter zerfließt es. In Alkohol löst es sich auf, krystallisirt aber daraus minder schön als aus wässrigen Auflösungen.

Erhitzt verliert es anfangs sein Krystallwasser und dann einen Theil seiner Säure, indem es sich in olivengrünes, unlösliches basisches Salz verwandelt. Noch stärker erhitzt zerfällt sich auch dieses und hinterläßt reines Nickeloryd, das zuweilen noch mit Überoryd gemengt ist.

Das neutrale salpetersaure Nickeloryd enthält

1 At. Nickeloryd	469,75	40,95	} 100
1 " Salpetersäure	677,02	59,05	
1 " trocknes Salz	1146,77	62,97	} 100
12 " Wasser	675,00	37,03	
1 " krystallisirtes Salz	1821,77		

Das basische Nickelsalz enthält nach Proust 88 Proz. Basis und 12 Proz. Säure.

Der Nickelsalpeter bildet mit salpetersaurem Ammonial auch ein krystallisirbares Doppelsalz von grüner Farbe.

Arseniksaures Nickel. (Arséniate de Nickel.)

lichen Nickelsalze zusammenbringt. Kocht man das arseniksaure Nickel anhaltend mit Aëkali oder Natron, so wird es dadurch vollständig zersetzt.

Löst man arseniksaures Nickel in einer Säure auf und sättigt diese Auflösung durch kohlensaures Natron, so fällt fast zweidrittel-arseniksaures Nickel nieder.

Das arseniksaure Nickel begleitet als Nickelblüthe fast immer den Kupfarnickel und ist ein Produkt seiner langsamen Oxydation an der Luft. Diese ist gerade so zusammengesetzt wie das durch doppelte Wahlverwandschaft bereitete arseniksaure Salz und enthält 1 At. Arseniksäure = 1440 und 3 At. Nickeloryd = 1407. Berthiers Analyse einer Nickelblüthe aus Allemont gab

Nickeloryd	35,2
Kobaltoryd	2,5
Arseniksäure	36,8
Wasser	25,5
	<hr/>
	100,0

Alle arseniksauren Nickelsalze lösen sich in Ammoniak auf. Gießt man in die Auflösung Kali, so fällt nickelsaures Kali nieder, und aufgelöst bleibt arseniksaures Kali. Zur Analyse nickelhaltiger Verbindungen läßt sich das schwefelwasserstoffsaure Ammoniak nicht anwenden, weil das Schwefelnickel darin auflöslich ist.

Arsenichtsaures Nickel. (Arsénite de Nickel.)

1875. Dieses Salz ist in seinen Verhalten dem vorigen sehr ähnlich, entbindet aber in der Hitze arsenichte Säure. Man findet in der Natur ein zweidrittel-arsenichtsaures Nickel mit 18 At. Wasser. Wahrscheinlich ist das künstlich dargestellte Salz auf gleiche Weise zusammengesetzt.

Phosphorsaures Nickel. (Phosphate de Nickel.)

1876. Das durch doppelte Wahlverwandschaft dargestellte Salz ist weißlich, flockig, oder sogar krystallinisch, wenn es aus heißen Flüssigkeiten gefällt worden, denn dann erscheint es als glänzende, schön grüne Körner. Im Wasser

ist es unlöslich, dagegen auflöslich in Säuren und selbst in Phosphorsäure. Durch Kohle wird es zerlegt. Concentrirte Phosphorsäure wirkt nur schwach auf das Nickel, dagegen löst es die verdünnte Säure unter Wasserstoffentwicklung auf. Das phosphorsaure Nickel löst sich in Ammoniak auf. Kocht man diese Auflösung, so verflüchtigt sich das Alkali theilweise, die Flüssigkeit trübt sich und es fallen weißlich-grüne Flocken nieder, die ein Doppelsalz von basisch phosphorsaurem Nickel und Ammoniak sind.

Alkali und Natron, selbst wenn sie im Überschusse angewendet werden, können dieses phosphorsaure Salz nur theilweise zerlegen.

Kieselsaures Nickel. (Silicate de Nickel.)

1877. Das kieselsaure Nickel begleitet gewöhnlich den Chrysopras und wird Pimelit genannt. Es ist apfelgrün und erdig. Von Säuren wird es leicht angegriffen, gewöhnlich kommt es aber nur unrein vor. Klaproth fand im Pimelit von Rosemütz in Schlessen Kieselerde 35,0, Nickel 15,6, Thonerde 5,0, Eisenoryd 4,7 und Wasser 38,1, nebst Kalk und Magnesia 1,6.

Borsaures Nickel. (Borate de Nickel)

1878. Die Borsäure reagirt nicht auf Nickelmetall,

ein schöner apfelgrüner Niederschlag, der auch nach dem Trocknen noch grün bleibt. Berthier fand in demselben: 1 At. Nickeloryd, 1 At. Kohlensäure und 7 At. Wasser oder in 100 Thl. 47,5 R. 14,0 R. und 38,5 Wasser.

1880. Zwei Drittel kohlenstoffsaures Nickel. Es bildet sich, wenn eine Nickelauflösung mit doppeltkohlenstoffsaurem Natron zusammengebracht wird. Man erhält einen grünlich weißen, sehr leichten Niederschlag, der durch Trocknen sich nicht verändert. Berthier fand darin 2 At. Nickeloryd, 3 At. Kohlensäure und 10 At. Wasser oder in 100 Thl. 48,3 R. 21,0 R. und 30,7 W.

Gewinnung des Nickels.

Man stellt das Nickel immer entweder aus Kupfernickel oder aus Speise dar. In beiden ist es mit Arsenik, Schwefel, Kobalt und Eisen verbunden, welchen Substanzen sich oft andere Metalle, besonders Kupfer, Antimon und Mangan beigesellen. Die vollständige Trennung des Kobalts und Arsens erfordert besondere Aufmerksamkeit. Man stellte darüber zahlreiche Versuche an und erreichte endlich diesen Zweck besonders durch Berthiers Bemühungen, der eine Menge interessanter Thatsachen über das Verhalten des Nickels bekannt machte. Wir wollen nun die verschiedenen zur Darstellung des Nickels angewandten Methoden beschreiben.

1881. Luppatis Verfahren. Man pulverisirt die Kobaltspeise und bringt sie mit $2\frac{1}{2}$ Thl. Salpetersäure von 32° zusammen, die vorher mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden. Das Pulver löst sich nach und nach vollständig auf, indem sich viel Stickstofforydgas entbindet, und es setzen sich bei ruhigem Stehen Flocken von erdigen Stoffen und von Schwefel aus der Auflösung ab, welche nun alle Metalle als schwefelsaure, arseniksaure und salpetersaure Salze enthält.

Man filtrirt jetzt die Auflösung und dampft sie bis zum vierten Theil ihres Volums ab, wodurch sich viel arsenichte Säure in Krystallen absetzt, die man durch Filtriren von der Flüssigkeit trennt.

Man dampft nun aufs Neue ab, um noch Wasser und Salpetersäure zu verjagen, und während die Solution noch heiß ist, gießt man kohlensaures Natron tropfenweise unter beständigem Umrühren hinzu, um die Entbindung der Kohlensäure zu befördern. Sobald nun der vorhandene Säureüberschuß neutralisirt ist, fallen die vorhandenen arseniksauren Salze nach Maßgabe ihrer mindern Löslichkeit nieder. Zuerst fällt arseniksaures Eisenoryd, dann das Kobalt und Kupfer und zuletzt arseniksaures Nickel nieder.

Wenn es nicht schwierig ist das arseniksaure Eisen wegzuschaffen, so ist dies auch beim Kobalt nicht der Fall, denn sobald der größere Theil desselben gefällt ist, so fällt endlich arseniksaures Kobalt und Nickel gleichzeitig nieder. Der Niederschlag wird blaßgrün, und je nachdem man diese Fällung weit treibt ist die Trennung des Kobalts mehr oder minder vollständig.

Es bleibt in der Flüssigkeit schwefelsaures und salpetersaures Nickel, nebst Spuren von Kobalt. Man verdünnt nun mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff hindurch. Dieses Gas wirkt nicht auf Nickel und Kobalt, fället aber die Arseniksäure als flockigen Arsenikschwefel. (370) Sobald die Flüssigkeit anhaltend nach Schwefelwasserstoff riecht, auch nachdem kein Gas mehr hineinströmt und sie filtrirt worden ist, kann man überzeugt seyn, daß alles Arsenik abgeschieden ist. Man dampft nun die Flüssigkeit aufs Neue ab, um den

Im Versuch im Kleinen ließe sich das erforderliche Eisensquantum leicht ausmitteln. Es würde dann die saure Auflösung keine freie arsenichte Säure, sondern nur arseniksaures Eisen enthalten, und daraus dann durch kohlensaures Natron nach und nach arseniksaures Eisenoryd, Eisenorydhydrat, kohlensaures Kupfer, kohlensaures Kobalt und endlich ein Gemenge von kohlensaurem Kobalt und Nickel gefällt werden können. Die so gereinigte Auflösung gäbe zuletzt in fast eben so reines kohlensaures Nickel als die vorige.

1882. Erstes Verfahren von Berthier. Man pulverisirt den Kupfernickel und schlämmt ihn, um alle erzen Stoffe davon abzusondern. Hierauf röstet man den endlich, indem man anfangs, um das Schmelzen zu verbinden, nur schwaches Feuer giebt und beständig umrührt. Man wertet nach und nach stärker, bis endlich die Masse rothglüht. Sobald sich keine arsenichtsauren Dämpfe mehr entwickeln giebt man Kohlenstaub hinzu; dadurch wird viel arseniksaures Salz zersetzt und es erscheinen aufs Neue arsenichte Dämpfe. Diese Kohlenzugabe wiederholt man mehrmal.


Wurde auf diese Weise so viel als möglich Arsenik vortgeschafft, so kocht man das geröstete Erz mit Königswasser bis zur vollständigen Auflösung. Die Flüssigkeit wird nun bei gelinder Hitze bis zur Trockne eingedampft und dann der Rückstand wiederum in Wasser aufgelöst. Nun bleibt viel arseniksaures Antimon zurück. Man fügt jetzt kohlensaures Natron hinzu, so lange sich noch ein weißer Niederschlag bildet. Auch dieser ist noch arseniksaures Antimon, was zuletzt etwas arseniksaures Kobalt und Nickel enthält; jedoch diese beiden sich durch ihre Farbe unterscheiden, so ist sich leicht wahrnehmen, wenn diese in merklicher Menge nicht niederfallen.

Die Flüssigkeit enthält nun noch Kobalt, Nickel und Arseniksäure. Man giebt deshalb Eisenchlorid und hierauf kohlensaures Natron hinzu. Sogleich fällt nun gelbliches arseniksaures Eisenoryd nieder, und wenn ein Überschuß von Eisenchlorid zugegossen wurde, so präzipitirt sich

zuletzt gelblich braunes Eisenorydhydrat, und man kann nun versichert seyn, daß keine Arseniksäure mehr aufgelöst ist.

Es bleibt jetzt noch Kobalt und Nickel in Auflösung. Man fügt kohlensaures Natron allmählig hinzu und höre damit auf, sobald der rosenfarbige Niederschlag grünlich werden beginnt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und nachher aufs Neue kohlensaures Natron zugegeben; wodurch ein Niederschlag entsteht, der noch einen Rest Kobalt enthält größtentheils aber aus kohlensaurem Nickel besteht. Man probirt nun von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit und sobald kein Kobalt mehr enthält hört man auf kohlensaures Natron zuzugießen; der Niederschlag wird filtrirt und das erhaltene Gemenge von Kobalt und Nickel zur weiteren Behandlung aufbewahrt. Die Flüssigkeit aber wird mit überschüssiger kohlensaurer Natron gekocht, wodurch man sehr reines halbkohlensaures Nickel erhält.

1883. Zweites Verfahren von Berthier. Die Speise wird fein pulverisirt und so lange geröstet bis kein Arsenikdämpfe mehr fortgehen, wobei man darauf zu achten hat, daß anfangs das Feuer, wegen der Leichtflüchtigkeit der Masse, nicht zu stark wird. Dem gerösteten Pulver fügt man eine hinlängliche Menge metallischen Eisens hinzu, um alles vorhandene Arsenik in arseniksaures Eisenoryd dadurch verwandeln zu können. Um das Eisenquantum aber zu be-



1834. Drittes Verfahren von Berthier. Man hielt früher die Scheidung des Nickels vom Arsenik für sehr schwierig, allein seit dem man das Verhalten des Legtern näher kennt, ist es leicht sich das reinste Nickel aus Arseniknickel darzustellen. Berthier suchte deshalb die Nickelerze von allen fremden Beimengungen zu sondern und erst ein reines Arseniknickel darzustellen.

Man bewirkt dieß, wenn man die Speise mit einer hinreichenden Menge Bleiglätte, salpetersauren Blei's, schwefelsauren Blei's oder Salpeters schmelzt. Diese Körper reagieren auf die in der Speise enthaltenen Metalle, und oxydiren solche nach einander nach Maaßgabe ihrer leichtern Oxydirbarkeit. Das Eisen, Kupfer und Kobalt oxydiren sich vor dem Nickel; dieser dagegen konzentriert sich verbunden mit Arsenik, im Tiegel als ein Metallklumpen.

Will man die Speise mit Bleiglätte behandeln, so wird sie zuerst in feines Pulver verwandelt und mit der doppelten Gewichtsmenge Glätte gemengt. Die Masse wird hierauf in einen Tiegel gethan und schnell bis zur starken Rothglut erhitzt. Nach dem Erkalten findet man im Tiegel einen Blei- und Speise-König, nebst einer schwarzgrauen oder bläulichen Schlacke, welche die Oxyde der fremdartigen Metalle und etwas Nickeloryd enthält. Sollte diese neue Speise noch kobalthaltig seyn, so müßte man sie aufs Neue mit ein oder zwei Theilen Bleiglätte schmelzen; man würde dann zuletzt einen König von reinem Arseniknickel erhalten. 100 Thl. Speise, wie sie gewöhnlich im Handel vorkommt, geben 50—60 Thl. Arseniknickel. Die erhaltenen Schlacken, vorzüglich die von der zweiten Behandlung dürfen nicht weggeworfen werden. Man mengt sie mit 5 bis 6 Proz. Kohle und erhitzt sie in einem Tiegel, wodurch man dann einen Bleikönig und neue Speise erhält, welche aufs Neue mit Glätte behandelt wird.

Wendet man salpetersaures Blei an, so schmelzt man die Speise zweimal nach einander mit einem gleichen Gewichte desselben. Man erhält dann kein metallisches Blei, sondern nur Arseniknickel und eine Schlacke.

Auf gleiche Weise wirken das schwefelsaure Blei und der Salpeter auf die Speise, die Reaktion ist aber minder geregelt und der Abgang dabei größer. Am besten scheint immer die Glätte sich dazu zu eignen. Hat man reines Arseniknickel dargestellt, so behandelt man dieses am zweckmäßigsten auf folgende Weise.

1885. Verfahren von Wöhler. Es ist das einfachste von Allen. Es beruht auf der bekannten Eigenschaft des Arsens, Schwefelverbindungen zu bilden, welche gegen alkalische Schwefelmetalle die Rolle einer Säure spielen und damit im Wasser auflösbare Verbindungen erzeugen. Um das Arsenik zu schwefeln, wendet man Überschwefelkalium oder Natrium an, welche diejenigen Körper, die saure Schwefelmetalle bilden können, äußerst leicht schwefeln.

Man bringt in einen hessischen Schmelztiegel ein Gemenge von einem Theil sehr fein pulverisirtem Kupfernickel, 3 Thl. Pottasche und 3 Thl. Schwefel. Der Schmelztiegel wird nun bedeckt und das Gemenge anfangs ganz langsam erhitzt, um das durch zu rasche Entbindung der Kohlensäure veranlaßte Aufbrausen zu verhüten. Später wird die Hitze bis zur Rothglut gesteigert, um die Masse in Fluß zu bringen. Ist diese wieder erkaltet, so zerschlägt man sie und wirft sie ins Wasser. Es löst sich nun das Doppelsulphurid von Schwefelarsenik und Schwefelkalium auf, während sich unlösliches Schwefelnickel in krystallinischen Schüppchen von

tron, das zweite durch Schwefelwasserstoff und das dritte endlich durch ein später näher zu beschreibendes Verfahren.

Berthier bediente sich dieses Verfahrens mit Nutzen selbst zur Zerlegung des reinen Arseniknickels. Er schmelzt nämlich 1 Thl. Arseniknickel, $1\frac{1}{2}$ Thl. kohlensaures Natron, und 2 Thl. Schwefel zusammen, um die Trennung des Arsens sogleich aufs Erstemal vollständig zu bewirken.

Für sicherer hält er jedoch das Verfahren, wenn man diese Operation in zwei Abtheilungen bringt. Er wendet zu dem Ende einen Theil Arseniknickel, $\frac{1}{2}$ Thl. kohlensaures Natron und 1 Schwefel an, und schmelzt die Masse zusammen. Diese Behandlung wird nach der ersten Schmelzung mit der rein ausgewaschenen, rückständigen Metallmasse wiederholt. Löst man sodann das erhaltene reine Schwefelnickel in Schwefelsäure auf, dampft die Auflösung zur Trockne ab und glüht sie, so erhält man reines Nickeloryd.

1886. Verfahren von Liebig. Man röstet die nickelhaltige Substanz, sey es nun Kupfernickel oder Speise, recht sorgfältig, und vermengt sie dann mit der Hälfte ihres Gewichtes Fluorcalcium. Das Gemenge wird in eine Blei- pfanne mit $3\frac{1}{2}$ Thl. Schwefelsäure gethan und gelinde erhitzt. Überschreitet die Temperatur des Gemenges 100° , so verdickt sich die Masse und setzt sich leicht an den Boden der Pfanne an, weshalb man beständig umrühren muß. Es entbinden sich nun viele Dämpfe von Fluorarsenik, die sehr giftig sind, weshalb auch diese Operation unter einer gut ziehenden Esse vorgenommen werden muß.

Ist die Masse trocken geworden, so nimmt man sie heraus, zerschlägt sie in Stücke und kalzinirt sie vorsichtig in einem Reverberierofen, um die überschüssige Schwefelsäure fortzujagen. Hierauf wird sie im warmen Wasser aufgelöst und nachdem man den Gyps abgesondert hat, schafft man die fremden Metalle auf die oben beschriebene Weise weg. Die Auflösung enthält nun keine Spur von Arsenik.

Man kann auch das geröstete Mineral in Schwefelsäure auflösen, der man ein Fünftel Salpeter zugefügt hat und nachher den Flußspath damit vermengen, übrigens aber auf

die beschriebene Weise verfahren. Die Auflösung enthält dann das Eisen als Dryd und dadurch wird dessen Abscheidung sehr erleichtert.

1887. Stellt man das Nickel behufs der Argenta- oder Packfong-Fabrikation dar, so braucht man nur die Auflösung des schwefelsauren Nickels zur Trockne abzuräumen, sie hierauf durch Glühen zu zerlegen und das eisenhaltige Nickeloryd dann durch Kohle zu reduciren. Das darin enthaltene Minimum von schwefelsauren Kalk ist nicht nachtheilig. Diese Methode gründet sich darauf, daß die Schwefelsäure das Arsenik nur in arsenichte Säure verwandelt, und daß diese dann, mit Fluorwasserstoffsäure zusammenkommend, sich in Wasser und sehr flüchtiges Fluorarsenik verwandelt. *)

Reduktion des Nickeloryds.

1889. Hat man auf die im Vorhergehenden beschriebene Weise Nickeloryd bereitet, so kann das Metall daraus leicht reducirt werden. Man kann dann entweder Wasserstoff bei gelinder Hitze darüber streichen lassen, und erhält es dann vollkommen rein in Pulverform; oder man verwandelt es in sauerfleeisaures Salz, das man nachher in verschlossenen Gefäßen erhitzt, wobei dann Kohlensäure fortgeht und pulveriges Nickelmetall zurückbleibt.

Das so erhaltene Nickel schmelzt man im guten Eisenfeuer in einem feuerfesten Tiegel mit etwas Glas oder Bor-

1890. Das Nickel läßt sich sehr nützlich anwenden. Schon wird der Gebrauch des Argentans oder Packfongs, der schon seit langer Zeit in China eingeführt ist, auch in Europa allgemeiner, weil diese aus Kupfer, Nickel und Zink bestehende Legirung sowohl hinsichtlich ihrer Farbe, als ihrer physischen Eigenschaften dem Silber sehr nahe steht. Das Nähere über diese Legirung folgt später im Kapitel Kupfer.

Auch zur Fabrikation des sogenannten Meteorstahls, einer schönen damaszirten Stahlsorte, wird das Nickel angewendet. (1700).

Analyse nickelhaltiger Körper.

1891. Berzelius, welcher alle bisher behufs der Analyse nickelhaltiger Mineralien angewendeten Methoden prüfte, schlägt folgendes Verfahren vor, bei welchem zugleich auch die hierbei vorkommenden besondern Fälle berücksichtigt sind. Es ist die Analyse eines Minerals, welches Schwefel, Eisen, Kupfer, Arsenik, Kobalt, Blei, Antimon, Nickel und Silber enthält.

Berzelius läßt zuerst Chlor darauf einwirken. Man bringt das Mineral in eine spitzig ausgezogene Glasröhre, die man in ein Gefäß mit Wasser ausmünden läßt. Gewöhnlich nimmt man eine mit zwei Kugeln versehene Röhre; die eine ist zur Aufnahme des Minerals bestimmt und in der andern sollen sich die erzeugten und nicht sehr flüchtigen Chloride verdichten.

Das Chlor wird aus Kochsalz, Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erzeugt, ohne daß man die Gasentbindungsflasche erwärmt; dadurch bleibt das Chlor trockner. Da es aber absolut wasserfrei seyn muß, so läßt man es zuvor durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre streichen. Da die Operation ganz langsam gehen muß, so dauert sie 6—8 Stunden. Ist das Mineral auch dann noch nicht vollständig zersetzt, allein der vom Chlor noch nicht angegriffene Theil ist dann wenigstens äußerst unbedeutend. Die Chloride von Antimon, Arsenik und Schwefel gehen in die vorgelegte Wasserflasche; das minder flüchtige Eisenchlorid sam-

melt sich dagegen in der zweiten Kugel der Röhre an. Da es etwas von den flüchtigern Chloriden enthalten kann, so erhitzt man diese Kugel und die Röhre der ganzen Länge nach gelinde, um sie ins Wasser zu treiben.

1892. Die in der ersten Kugel rückständige Masse enthält noch nicht angegriffenes Mineral, Chlornickel, Eisenchlorür, Chlorsilber, Chlorblei, Chlorkobalt und Chlorkupfer. Die zweite Kugel und der übrige Theil der Röhre enthalten Eisenchlorid. Man steckt nun die Röhre in ein mit etwas etwas Salpetersäure versetztes Wasser, theils um das Chlorblei aufzulösen, theils um das Eisen vollständig in Chlorid zu verwandeln. Hierauf erhitzt man und filtrirt. Das vom Wasser nicht aufgelöste ist Chlorsilber und unzersetztes Mineral. Das erstere wird durch Ammoniak vom Letztern geschieden.

Die saure Auflösung enthält nun die Chloride von Eisen, Nickel, Kupfer, Blei und Kobalt. Man schlägt das Blei durch Schwefelsäure nieder, dampft zur Trockne ab, um den Säureüberschuß zu verjagen und trennt nun das schwefelsaure Blei durch Filtriren, indem man den Rückstand wieder in Wasser aufnimmt. Jetzt wird das Eisen durch tropfenweise zugefügtes Ammoniak abgeschieden. Hierauf säuert man die Flüssigkeit durch Schwefelsäure etwas an und fällt das Kupfer daraus durch Schwefelwasserstoff. Die rück-

1893. Die saure Flüssigkeit der Vorlage enthält die flüchtigen Chloride. Ist die Operation langsam und vorsichtig vorgenommen worden, so ist diese Auflösung ganz eisenfrei; im entgegengesetzten Falle aber enthält sie etwas Eisen. Nehmen wir an, sie sey eisenfrei, so erhitzt man sie, um den Chlorüberschuß zu verjagen, wobei sie aber durch niederfallende antimonichte Säure und Schwefel getrübt wird. Man filtrirt sie nun, um diese abzuscheiden. Wird der Niederschlag hierauf mit Salpetersäure gekocht, so erhält man reine unlösliche antimonichte Säure und in der Flüssigkeit Schwefelsäure, die man durch Barytsalz quantitativ bestimmt.

Die vom ersten Niederschlag getrennte Flüssigkeit enthält Salzsäure, Schwefelsäure und Arsenikssäure. Man sättigt dieselbe mit Ammoniak, um sich zu überzeugen, daß sie keine anderen Stoffe aufgelöst enthält. Hierauf giebt man Salpetersäure im Überschuß hinzu, fället die Schwefelsäure durch Chlorbarium und sondert dann den gefällten schwefelsauren Baryt. Es bleibt nun arsenikssaurer Baryt in der überschüssigen Säure aufgelöst. Aller Baryt wird jetzt durch Schwefelsäure gefällt und die Flüssigkeit hat dann nur noch Arsenikssäure. Man bestimmt diese ungefähr durch die Summe der übrigen im Mineral aufgefundenen Substanzen und fügt nun der Flüssigkeit soviel salpetersaures Eisenoryd hinzu, daß das darin enthaltene Eisenoxyd das Doppelte der angenommenen Arsenikmenge beträgt. Durch Ammoniak fället man das arsenikssaurer Eisen so wie den Überschuß des Eisenorydes. Nachdem der Niederschlag getrocknet und gewogen ist, zieht man das Gewicht des Eisenoryds ab und erhält dann das der Arsenikssäure.

Im folgenden Kapitel findet man das Verfahren beschrieben, wodurch man in allen vorkommenden Fällen das Nickel vom Kobalt scheiden kann; das in diesem Kapitel angegebene Verfahren paßt nur dann, wenn man es mit Gemengen zu thun hat, welche viel Nickel und wenig Kobalt enthalten.

1894. Das Nickel kann vermöge folgender Eigenschaften von den meisten übrigen Metallen geschieden werden.

Der Schwefelwasserstoff fället es nicht aus sauren Auflösungen, und dadurch kann es vom Kupfer, Blei, Silber, Bismuth, Antimon zc. geschieden werden.

Überschüssiges Ammoniak löst den anfangs durch dieses Fällungsmittel erzeugten Niederschlag wieder auf. Dieses Verhalten kann bisweilen vortheilhaft benützt werden, man muß sich aber hüten, daß sich nicht unlösliche nickelsaure Verbindungen erzeugen, welche vom Ammoniak nicht aufgenommen werden.

Die kohlensauren Alkalien, tropfenweise zugegeben, fällen stets die indifferenten Dryde vor dem Nickeloryd.

Das Chlor verwandelt das Nickeloryd in unauflösliches Nickelüberoryd. Diese Reaction läßt sich vortheilhaft anwenden, um das Nickel von Metallen zu trennen, deren Dryde mit Chlor auflösliche Verbindungen eingehen, während der Sauerstoff dann an das Nickel geht.

Die Essigsäure läßt sich vom Nickel nicht so leicht wie von den indifferenten Dryden scheiden; man darf deshalb nur Nickelaufösungen, welche eines dieser Dryde enthält, zur Trockne abdampfen und dann wieder in Wasser auflösen, so erhält man essigsaures Nickel, während das beigemengte Dryd zurückbleibt.

Das Weitere über Nickel und vorzüglich über seine Darstellung im Großen findet man in: D. G. Erdmann, über das Nickel, seine Gewinnung im Großen und technische Benutzung, vorzüglich in



Capitel VII.

Kobalt. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

1895. Das Kobalt kommt in der Natur in verschiedenen Verbindungen vor. Es findet sich in fast allen Meteoriten, allein noch hat man es in der Erde bis jetzt nie metallisch oder als Legirung gefunden.

Häufig kommt es als ein dem Überoxyd entsprechendes Schwefelkobalt vor; ferner als Arsenikkobalt und in mehreren Arten; als Arsenikschwefelkobalt und als arseniksaures Salz. Zuweilen findet man noch Kobaltüberoxydhydrat mit anganoryd verbunden, so wie endlich auch schwefelsaures Kobalt.

Die kobalthaltigen Kunstprodukte sind das Kobaltoxyd, das Königsblau, Thénardsblau, die Smalte, so wie endlich die blauen Malereien auf Porzellan, Töpfergeschirr, Glas und Email. Das Kobalt wurde zuerst im Jahre 1540 zur neuen Färbung des Glases angewendet, welche Anwendung bis auf den heutigen Tag fortbauert, und besonders auch auf die Malerei sämtlicher Töpferwaaren ausgedehnt wurde. Diese schöne blaue Farbe wurde jedoch lange Zeit als den Kobalterzen dargestellt, ohne daß man die Natur derselben näher kannte. Erst im Jahre 1733 wurde das Kobaltmetall von Brandt entdeckt.

Dieses Metall hat die größte Ähnlichkeit mit dem Nickel, und fast immer kommen beide auch mit einander vor. Die Trennung beider Metalle ist nicht leicht, jedoch kann sie auf verständlichem Wege auf genaueste geschehen.

Das reine Kobalt ist weiß und nimmt eine schöne Politur an; es riecht ziemlich merkbar. Sein spezif. Gew. ist nach Tassaert und Häuy 8,538 und nach Lampadius

8,7. Das reine Metall ist ziemlich dehnbar, gewöhnlich aber erhält man es mit etwas Kohlenstoff verunreinigt, und dann entbehrt es diese Eigenschaft. Im Bruche ist es uneben und hackig. Sein Schmelzpunkt im reinen Zustand ist nicht bekannt, das kohlenhaltige dagegen schmilzt ungefähr mit dem Eisen zugleich. Das Kobalt ist ganz feuerbeständig; es ist magnetisch, jedoch in schwächerem Grade als das Eisen, zu dem es sich in dieser Hinsicht nach Wollaston wie 5:8 oder wie 6:9 verhält.

Trockne Luft wirkt nicht auf Kobalt ein, feuchte Luft aber verwandelt seine Oberfläche in Oberoxydhydrat. In der Hitze oxydirt sich das Kobalt leicht. Bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt es das Wasser nicht, wohl aber in der Rothglühhitze.

Unter Mitwirkung der Säuren kann es das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zerlegen und entbindet daraus Wasserstoffgas. Von Säuren wird dieses Metall leicht aufgelöst. Die Oxyde des Kobalts werden durch Wasserstoff in der Rothglühhitze reducirt und das Metall erscheint dann als graues Pulver. Auch Kohle reducirt dieselben leicht, allein es verbindet sich dann, gleich dem Eisen, mit einigen Prozenten Kohlenstoff. *)

Kobaltoryd. (Prot oxide de Cobalt.)

1806. Dieses Oryd ist ein hellbraunes, ins Grüne zieh-

niak löst nur Spuren davon auf, wenn man die Luft nicht in Berührung bringt; es färbt sich dabei blaß rosenh. An der Luft aber und vorzüglich, wenn Kohlensäure gegen ist, so geht die Auflösung rasch vor sich und es ergiebt sich ein doppeltkohlen-saures Salz.

Das Kobaltoryd bildet ein Hydrat, welches im Augenblicke der kalten Fällung blau ist, aber durch Kochen bald blaß senroth wird. Dieses Hydrat zerfällt bei 100° noch nicht und ist sonach ziemlich beständig. An der Luft verändert es die Farbe, wird olivengrün und bildet nach und nach eine Gemenge von kohlen-saurem Dryd und Dryd-Dryd-hydrat. Ist es nicht verändert, so löst es sich sehr leicht in allen Säuren auf. Auch das Ammoniak reagirt darauf, aber nur bei Berührung mit der Luft, weil es dann Kohlen-säure und Sauerstoff aus derselben absorbiert. Vollkommen löslich ist es sich in kohlen-saurem Ammoniak auf, indem sich ein Doppelsalz von kohlen-saurem Kobaltoryd und Ammoniak bildet. In Alkali löst sich dieses Hydrat zur blauen Flüssigkeit auf, allein die Verbindung wird durch vieles Wasser wieder zerlegt; auch an der Luft wird sie zerstört, indem es Dryd noch mehr Sauerstoff aufnimmt und in Kali dann unlöslich wird. Auch kohlen-saures Kali löst das Hydrat auf.

Das Kobaltorydhydrat besteht aus

1 At. Kobalt . . .	369	78,68	100
1 At. Sauerstoff . .	100	21,32	
1 At. Dryd . . .	469	80,7	100
2 At. Wasser . . .	112	19,3	
1 At. Hydrat . . .	581		

1897. Das Kobaltoryd findet sich in der Natur nicht; man bereitet es durch Erhitzen des kohlen-sauren Salzes. Man nimmt diese Zersetzung in einer Retorte vor, welche man vor dem Glühen durch kohlen-saures Gas von Luft entleert. Ist die Zersetzung vollendet, so verkorkt man die Retorte um die Luft abzuhalten und läßt sie dann erkalten; ohne diese Vorsichtsmaßregel könnte es sich leicht entzünden und in Überoxyd verwandeln.

Das Kobaltorydhydrat bereitet man, indem man eine Kobaltsalzlösung in kochendes Alkali tropfenweise gießt.

Man kann es in ausgekochtem Wasser in Flaschen feucht aufbewahren. Auch trocken läßt es sich conserviren, aber dann muß man es schnell trocknen und die Flaschen wohl verschließen.

Das Kobaltoryd löst sich leicht in Glasflüssen auf und färbt sie blau, und gewiß ist es unter allen Dryden dasjenige, was am meisten färbende Kraft besitzt. Aus der Eigenschaft, Borax blau zu färben, lassen sich selbst die geringsten Spuren dieses Drydes entdecken.

Dieses Dryd wird zur Glas- und Porzellan-Malerei, sowie zur Bereitung des von Lhenard erfundenen Blau's (Kobaltblau) angewendet. Es verbindet sich mit verschiedenen Dryden und spielt dann bald basische, bald saure Rolle.

Um das Kobaltblau zu bereiten, dessen Grundlage thonsaures Kobaltoryd ist, mengt man eine eisenfreie Alaunauflösung mit einer Kobaltauflösung und fällt dieses Gemenge durch kohlensaures Natron. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird sodann rothgeglüht und verändert seine rosenrothe Farbe in ein sehr reines intensives Blau. Schade nur, daß diese Farbe beim Kerzenlichte violett erscheint. Diese Reaktion der Thonerde auf das Kobaltoryd läßt sich auch zur Auffindung der ersteren mittelst Löthrohr versuchen anwenden. Vermuthet man Thonerde in einem Körper, so befeuchtet man sie mit salpetersaurem Kobalt und erhitzt sie vor dem Löthrohre. An der mehr oder minder

iges von schwefelsaurem Zink und schwefelsaurem Kobalt teilst kohlensauren Natron. Wird der Niederschlag gesehen und geglüht, so erscheint es grün. Zur Herstellung der dunkelgrünen Nuance nimmt von beiden Salzen gleiche Theile, allein man kann auch 2—3 Thl. Zinksalz auf 1 Thl. Kobaltsalz nehmen und erhält dann doch noch eine schöne Farbe.

Kobaltüberoxyd. (Peroxide de Cobalt)

1898. Es ist schwarz, wenn es entweder krystallisiert oder doch in Massen von einigem Zusammenhange vorkommt. Iverifizirt erscheint es heller und wird umbrabraun. Mit Wasser bildet es ein schwarzbraunes Hydrat. *) An der Luft verändert es sich nicht, im Feuer aber geht es in Dryd über, und bedarf dann zur vollständigen Zersetzung fast Weisst. In starken Säuren löst es sich unter Mitwirkung der Wärme auf und bildet Drydsalze. Salpetersäure und Schwefelsäure wirken so darauf ein. Bringt man es mit Säuren zusammen, welche noch Sauerstoff aufnehmen können, so verbindet es sich in Dryd ohne jedoch Sauerstoff zu entbinden. Wirken die schweflichte Säure, und die Untersalpetersäure (2). Die Salzsäure bildet ein Chlorid und freies Chlor mit.

Kali und Ammoniak wirken nicht darauf ein; übriges scheint das Ammoniak es doch auflösen zu können, indem es dasselbe in Dryd unter Stickstoffentbindung verwandelt. Giebt man Zinn hinzu, so wird es schnell vom Ammoniak aufgelöst, indem seine Reduktion durch das Zinn beendigt wird.

Das Kobaltüberoxyd färbt die Flüsse gleich dem Dryd, wenn es in der Hitze zuerst in dieses reduziert wird.

Man bereitet dieses Überoxyd, indem man das Dryd in der Luft gelinde erhitzt. Zuweilen erhält man dadurch ein krystallinisches sammtschwarzes Produkt. In den Blan-

*) Das Kobaltüberoxyd kommt in der Natur als Erdoxal vor, und dazu gehören: Kobaltmin, Kobaltschwärze, Kupfokobalt, Schlackenokobalt etc. Es wird gleich den übrigen Kobaltmineralen auf blaue Farbe benutzt, ist aber ziemlich selten. H. u. G.

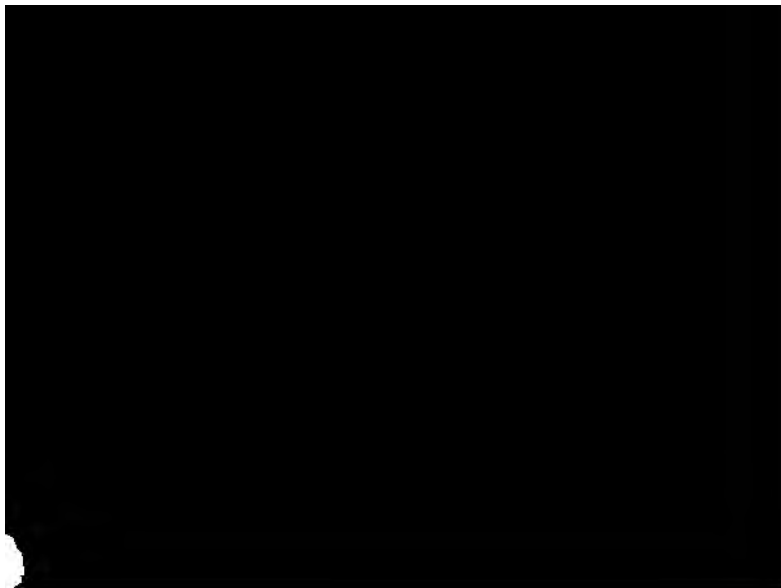
farbenwerken bereitet man dasselbe durch lange fortgesetztes Erhitzen des Drydes in Ziegeln. Auch durch Glühen des salpetersauren Drydes kann es dargestellt werden, so wie endlich durch die Einwirkung des Chlors auf kohlensaures Kobaltoryd oder Drydhydrat. Es bildet sich auflösliches Chlorkobalt und ein Niederschlag von hydratischem Überoryd, den man nur zu erhitzen braucht, um das wasserfreie Überoryd zu erhalten. Dieses Überoryd besteht aus 2 At. Kobalt = 753 und 3 At. Sauerstoff = 300 und enthält in 100 Thl. 71,1 K. und 28,9 S. Das Hydrat hat 2 At. Wasser.

Salzähnliches Kobaltoryd.

1899. Es scheint eine Zwischenoxydationsstufe zu existiren, welche dem Eisenoryd-Drydul entspricht. Es erzeugt sich diese Verbindung, wenn man ein Kobaltsalz mittelst Kali in lufthaltigem Wasser fället. Der Niederschlag wird schnell olivengrün und behält diese Farbe.

Wahrscheinlich wird diese Verbindung auch gebildet, wenn man Kobaltoryd in der Kirschrothglühhitze glüht, wodurch es sich blau färbt. Tassart und Thenard beobachteten diese Erscheinung, die sich jedoch nicht immer zeigt.

Chlorkobalt. (Chlorure de Cobalt.)



Man kennt sonach vier verschiedene Zustände des Chlorkobalts: Ganz wasserfrei oder weiß, als rothes Hydrat, als rothe und endlich als rosenrothe Auflösung.

Um wasserfreies Chlorid zu erhalten, leitet man trocknes Chlorgas über das Metall; noch einfacher aber kann man es darstellen, wenn man einen Strom Chlor über fein vertheilte Kobaltminern streichen läßt. Das Chlorarsenik, Chlorschwefel und das Chloreisen verflüchtigen sich, während Chlorkobalt zurückbleibt, vorausgesetzt, daß man nur gerade mit einer kleinen Alkohollampe erhitzt.

Man erhält das blaue Chlorid durch Auflösen des Chlorkobalts in Salzsäure, die nicht stärker als 15° B. seyn braucht. Dieselbe Säure giebt auch blaues Chlorid, wenn sie mit Kobaltüberoxyd zusammen kommt, wobei dann Chlor entbindet. So lange die Flüssigkeit Chlorid gelöst enthält, ist sie grün, sobald dieses aber fortgeht, wird sie blau. Dampft man diese Auflösung ab, so erhält man blaue Krystalle. Giebt man zu dem blauen Chlorid

Wasser, so wird es rosenroth, und läßt man diese Auflösung freiwillig verdampfen, so liefert sie dunkelrothe rhombische Krystalle, welche im ganz reinen Zustand nicht zerfließlich sind. Im Wasser und Alkohol ist es auflöslich. Koncentrirt man die rothe Auflösung, so wird sie blau; erhitzt man noch weiter, so entbindet sich Chlor und Salzsäure und

die Masse bedeckt sich mit grauen Schüppchen von wasserfreiem Chlorid, welche sich verflüchtigen und den Retortennachen erfüllen, wenn man in verschlossenen Gefäßen operirt. Auch an offener Luft bedeckt sich die erhitzte Masse mit Schüppchen, allein diese verschwinden bald; es entbindet sich Chlor dabei und endlich bleibt nur Überoxyd zurück. Das Chlorkobalt besteht aus 1 At. Kobalt und 2 At. Chlor und enthält in 100 Thl. 45,5 K. und 54,5 Cl.

1901. Man wendet das Chlorkobalt zu sympathetischer Schreibung an. Zeichnet man mit verdünnten Auflösungen auf Papier, so sind die Züge nicht sichtbar; erhitzt man aber das Papier, so wird die Auflösung concentrirt und das Geschriebene erscheint plötzlich blau. Die blauen Züge verschwinden

jedoch wieder, sobald das Papier der Luft ausgesetzt bleibt, weil es nun wieder Feuchtigkeit anzieht. Erhitzt man zu stark, so wird die Schrift schwarz, weil das Chlorid sich zersetzt und das frei werdende Chlor das Papier angreift; man kann sie nicht wieder verschwinden machen.

Ein deutscher Chemiker entdeckte diese Eigenschaft des Chlorkobalts und Hellot untersuchte sie im Jahre 1757 näher. Er bereitete seine sympathetische Tinte, indem er salpetersaures Kobalt durch Kochsalz zersetzte, und zeichnete damit auf Ofenschirme, worauf die Zeichnungen erst dann erschienen, wenn sie dem Feuer genähert wurden. Diese sympathetische Tinte läßt sich auch durch folgende Beimengungen abändern.

Mit Nickelchlorid gemischt wird sie durch Erwärmung schön grün, verschwindet aber beim Erkalten gänzlich wieder. Mit Eisenchlorid wird die Tinte grün in der Hitze, beim Erkalten aber erscheint sie blaßgelb. Mit Salmiak giebt sie eine Tinte, welche in der Hitze schön smaragdgrün erscheint, beim Erkalten aber gänzlich wieder verschwindet. Mit schwefelsaurem Zink gemischt erscheint die Tinte in der Wärme violettrosa, ist aber beim Erkalten nicht mehr sichtbar. Mit Kupferchlorid versetzt wird sie erhitzt schön gelb, verschwindet aber allmählig wieder.

Hellot erklärte diese Reaction sehr genügend durch folgendes einfaches Experiment. Nachdem er ein Papier mit blauer Tinte getränkt hatte, brachte er es in eine Glasröhre,

Bromkobalt. (Bromure de Cobalt.)

1902. Wird Kobalt in Bromdampf bis zur dunkeln Rothglut erhitzt, so verbindet es sich damit und giebt ein grünes Bromid. Dieses löst sich leicht in Wasser mit rosenrother Farbe auf; die Auflösung färbt sich bläulich roth durch Konzentration und ganz zur Trodne abgedampft, hinterläßt sie einen grünen Rückstand. Brom, Kobalt und Wasser zusammen erhitzt, bilden auch Bromkobalt. Diese Verbindung ist sehr zerfließlich. In starker Blühhige zersetzt sie sich etwas; durch Ammoniak kann sie gefällt werden, allein ein Überschuß davon löst den Niederschlag wieder auf. Diese Vers. hält 1 At. Kobalt und 2 At. Brom.

Schwefelkobalt. (Sulfures de Cobalt.)

Man kennt drei Sulfuride: das Einfach-, Aenderthalb- und Doppelschwefelkobalt. Außerdem giebt es auch Untersulfuride, welche noch nicht genau bestimmt worden.

1903. Einfach-Schwefelkobalt. Es entspricht dem Dryd. Berthier bereitet es wie das Schwefelnickel. Man schmelzt im Tiegel 1 Thl. kohlensaures Natron, 2 Thl. Schwefel und 1 Thl. Kobalterz, etwa Kobaltglanz oder Speiskobalt zusammen. Es bildet sich Schwefelnatrium, Schwefelarsenit und Schwefelkobalt. Beim Erkalten sondert sich das Letztere in bronzefarbigem Schuppen aus der geschmolzenen Masse ab, welche nun durch Auswaschen vom auflöselichen Schwefelarsenit-Schwefelnatrium befreit werden. Zuweilen enthält dieses Schwefelmetall auch Schwefeleisen; um es davon zu befreien übergießt man die ausgewaschene Masse mit Salzsäure, welche nur das Schwefeleisen auflöst.

Dieses Schwefelkobalt schmilzt leicht in der Rothglut, gleicht dem Magnetties, ist aber etwas heller. Die oxydierenden Säuren lösen es leicht auf.

Auch durch Behandlung des Kobaltvitriols durch Kohle erhält man das Schwefelmetall, allein stets noch mit metallischem Kobalt gemengt, indem durch die Kohle zugleich ein Theil Schwefelkobalt zersetzt wird. Leitet man Wasserstoff über erhitztes schwefelsaures Kobalt, so erhält man eine Dop-

selverbindung von 1 At. Dryd und 1 At. Sulphurid. Das Einfach-Schwefelkobalt besteht aus 1 At. Kobalt und 1 At. Schwefel; in 100 Thl. sind 64,64 K. und 35,36 S.

Underthalb-Schwefelkobalt. Sesquisulfuro de Cobalt.)

1904. Es kommt in der Natur ein dem Überoryd entsprechendes Schwefelkobalt vor, welches man aber bisher noch nicht hat künstlich darstellen können; es ist selten und findet sich nur in Schweden und Preußen (im Siegenschen). Das natürliche Schwefelkobalt kommt in körnig-krySTALLINISCHEN Massen oder selbst in regelmäßigen Krystallen als Octaeder oder Kuboctaeder vor. Es enthält

	Massen. (1) Kuddarhutta (2)	
Kobalt	53,35	43,2
Eisen	2,30	14,4
Kupfer	0,17	3,5
Schwefel	44,18	38,5
Bergart	—	0,3
	100,00	99,9

Arfwedson bereitet das Underthalb-Schwefelkobalt, indem er das schwefelsaure Kobalt durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Setterberg stellte es wahrscheinlich dadurch dar, daß er trocknen Schwefelwasserstoff über Kobaltüberoryd leitete.

(Er hielt das Product für ein Gemenge von Einfach- und

als es die Schwefeldestillation erfordert. Das Produkt wird mit etwas Salzsäure behandelt, um das vielleicht vorhandene Einfach-Schwefelkobalt wegzuschaffen, nachher aber noch mit Ätkali, welches den überschüssigen Schwefel aufnimmt. Das Doppeltschwefelkobalt bleibt als schwarze, pulverige und glanzlose Masse zurück, auf welches die Salzsäure nicht weiter einwirkt. Es enthält 1 At. Kobalt und 2 At. Schwefel oder in 100 Thl. 47,9 vom ersteren und 52,1 vom letztern.

Selenkobalt. (Sèlèniure de Cobalt.)

1906. Das Kobalt verbindet sich leicht mit dem Selen. Erhitzt man die Masse bis zur Rothglut, so verflüchtigt sich der Selenüberschuß, und das flüchtige Selenkobalt erscheint grau metallisch mit blättrigem Bruch.

Phosphorkobalt. (Phosphure de Cobalt.)

1907. Man kennt nur ein Phosphorkobalt. Es ist graulich weiß, sehr spröde, blättrich, krystallinisch und nicht magnetisch. Pelletier erhielt es, indem er Phosphor auf rothglühendes Kobalt warf, oder indem er sauren phosphorsauren Kalk mit Kobaltoryd und Kohle glühte. Es enthält 20 Proz. Phosphor, was gerade einem Doppelt-Phosphorkobalt entspricht.

Arsenikkobalt. (Arseniures de Cobalt.)

1908. Das Halb-Arsenikkobalt erhält man, wenn arseniksaures Kobaltoryd mit Kohle geglüht, oder wenn über das erhitzte Salz Wasserstoffgas geleitet wird. Es enthält 38,5 Arsenik und 61,5 Kobalt oder 1 At. A. und 2 At. K.

Das Arsenik läßt sich mit dem Kobalt auch verbinden, wenn man beide als Pulver mit einander erhitzt; allein diese Verbindung ist noch nicht genau untersucht. Besser kennt man schon die natürlichen Arsenikkobalte, welche sehr verschieden und zahlreich sind, und den Chemikern schon viel zu schaffen machten.

Man darf wohl dreierlei natürliche Arsenikverbindungen annehmen, nämlich das Aunderthalb-, Dreifach- und Vierfach-Arsenikkobalt. Außerdem existirt noch ein Schwefel-

Arsenikkobalt ähnlich dem Arsenikkies. Es scheint diese verschiedenen Verbindungen können sich wiederum theils unter sich, theils mit dem Arsenikkies, Nickelglanz, Schwefelkies, Kupferkies und andern Schwefelmetallen verbinden.

Daraus erklären sich die zahlreichen Abänderungen des Arsenikkobalts, von denen einige in der Hitze nichts verlieren, andere Arsenik abgeben und endlich wieder andere Schwefelarsenik verlieren. Diese Erscheinungen lassen sich nun zwar erklären, allein sie zeigen auch, wie äußerst schwierig es ist, bestimmte Grenzen zu ziehen zwischen diesen Varietäten und Gemengen, welche fast unmerklich in einander übergehen.

1909. Weißer Speiskobalt. (Cobalt arsenical.) Dieses Mineral ist starkglänzend, spröde und im Bruche körnig. Es findet sich in Würfeln und Octaedern krystallisirt, und wiegt 6,45. Man kennt davon mehrere Abänderungen, die erhitzt, alle Arsenik in verschlossenen Gefäßen geben.

Noch hat man dieses Arsenikkobalt nicht rein gefunden, sondern stets mit Schwefeleisen gemengt; auch scheint es freies Arsenik zu enthalten. Nach Stromeyer enthält das von Riechelsdorf

Kobalt . .	20,31
Eisen . . .	3,42
Schwefel . .	0,80
Arsenik . . .	74,22

Kupfer . . . 0,15

löst nicht, ist auf der Oberfläche graulich-schwarz, im Bruche metallisch glänzend, läuft aber an der Luft bald wieder an. Nach Laugier enthält er

Kobalt . .	12,7	1 At. Kobalt . .	17
Eisen . .	12,5	1 At. Eisen . .	16
Arsenik . .	50,0	3 At. Arsenik . .	67
Quarz . .	25		100
	<u>100,0</u>		

1911. Glanzkobalt. Schwefel-Arsenikkobalt. Er ist dem Arsenikkies sehr ähnlich, krystallisiert wie dieser und kommt häufig mit ihm gemengt vor. Mit starkem Metallglanz begabt findet man ihn in Würfeln und Octaedern krystallisiert; er wiegt 6,29. In der Rothglut zersetzt er sich und verliert dann Schwefel und Arsenik. Dieses Mineral findet sich nur mit Speiskobalt in der ältesten Gebirgsformation und zwar vorzugsweise in Schweden im Gneiß mit Kupferkies zu Tunaberg, Loos und Sacamba. Als Gemengtheile führt es Schwefelarseniknickel, Schwefelkies, Magnet Eisen mit sich. Man findet im Handel grauen Speiskobalt als Pulver mit Eisenorydul betrügerischer Weise gemischt.

Der Glanzkobalt enthält nach Stromeyer

Von Stutterud,	
Kobalt . .	33,10
Arsenik . .	43,47
Schwefel . .	20,08
Eisen . .	3,23
	<u>99,88</u>

Das analysirte Mineral enthält demnach 9 Proz. Arsenikkies und 91 Proz. Schwefelarseniknickel, welches zusammenge setzt ist aus

1 At. Kobalt	379 . .	35,5
1 At. Arsenik	470 . .	45,2
1 At. Schwefel	201 . .	19,3
	<u>1040</u>	<u>100,0</u>

Der Glanzkobalt gleicht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Nickelglanz und Arsenikkies und besteht aus 1 At. Doppelschwefelkobalt und 1 At. Doppelsarsenikkobalt. Er ist

die reichste und geschätzteste Kobaltminer, die hauptsächlich in der Porzellanmanufaktur angewendet wird. *)

1912. Es kommt endlich noch ein Arsenikkobalt in der Natur vor. **) Dieser ist ziemlich hart, spröde und hat einen körnigen Bruch. Auf frischen Bruchflächen ist er metallisch glänzend, läuft aber bald an. Seine Farbe nähert sich dem Zinnweiß, das aber bald auf den der Luft ausgesetzten Oberflächen gelblich, röthlich oder graulich wird. Selten findet man ihn krystallisirt. Långier fand darin

Kobalt . . .	9,6	1 At. Kobalt . .	11,3
Eisen . . .	9,7	1 At. Eisen . .	10,4
Schwefel . .	7,0	1 At. Schwefel .	6,1
Arsenik . . .	68,5	5 At. Arsenik . .	72,2
Quarz . . .	1,0		100,0
	<u>95,8</u>		

Die einfachste Ansicht über die Natur dieses Minerals wäre, wenn man es als ein Gemenge von 1 At. Vierfach-Arsenikkobalt mit 1 At. Arsenikkies betrachtete, allein dieß setzt die Existenz eines Arsenikkobaltes voraus, der für sich bisher noch nicht vorgekommen ist.

Kobaltsalze.

1913. Die Kobaltsalze enthalten stets nur Kobaltoryd, welches eine ziemlich starke Basis ist; demungeachtet aber reagiren die wäßrigen Auflösungen dieser Salze sauer. In

Salze, allein durch mehr Zusatz bildet sich zugleich auch ein auflösliches Doppelsalz und die Auflösung erscheint roth. Die schon gefällten blauen Drydstücken bleiben bei abgehaltener Luft unverändert und lösen sich auch nicht in Ammoniak auf; kommt dagegen Luft oder Sauerstoff damit in Berührung, so färben sie sich anfänglich grün, und lösen sich dann zu einer braunen Flüssigkeit auf.

Die kohlensauren Alkalien fällen die Kobaltsalze blaß pfirsichroth; vom kohlensauren Ammoniak wird der Niederschlag aber wieder aufgelöst; Schwefelwasserstoff fället die sauren Auflösungen nicht, dagegen fällen sie die schwefelwasserstoffsauren Alkalien schwarz; vom gelben Cyäntiseinkalium werden sie schmutzig grün oder grünlich grau gefällt. Die phosphorsauren Alkalien schlagen sie rosenroth, Gallapfelanfguß gelblich nieder; von gallusfauren, benzoesfauren und bernsteinsfauren Salzen werden sie nicht gefällt. Weder Zink, Eisen noch irgend ein Metall der vier letzten Abtheilungen zersetzen die Kobaltsolutionen.

Es giebt mehrere Doppelsalze von Kobalt, da die Kobaltsalze sich leicht mit Kali-, Eisen-, Kupfer- und Ammoniaksalzen vereinigen. Das schwefelsaure Kobalt-Kali krystallisirt sehr rein und da es minder löslich ist als das schwefelsaure Kali, so hat man es ehemals als Mittel zur Reinigung der Kobalterze gebraucht. Es existirt auch ein leicht krystallisirbares Doppelsalz von schwefelsaurem Kobalt und Ammoniak.

Gießt man überschüssiges Ammoniak in ein hinreichend saures Kobaltsalz, so bildet sich kein Niederschlag, sondern es entsteht ein lösliches Doppelsalz. Auch mit neutralen Kobaltsalzen bildet das Ammoniak Doppelsalze, zugleich aber fällt auch Kobaltorydhydrat nieder. Diese Doppelsalze sind krystallisationsfähig. Die ägenden und kohlensauren Alkalien zersetzen sie nur in der Siedhize, indem das Ammoniak dann fortgeht; die schwefelwasserstoffsauren Alkalien zersetzen sie im Gegentheil schon in gewöhnlicher Temperatur.

Unter diesen Doppelsalzen ist eines besonders bemerkenswerth, nämlich das rothe oralsaure Kobaltammoniak, welches im kalten, noch mehr aber in warmem Wasser auf-

löslich ist und sich auch im Ammoniak auflöst. Da das Doppelsalz von oxalsaurem Nickelammoniak nicht auflöslich ist, so benützte Laugier diese Eigenschaft zur Trennung beider Metalloryde.

Schwefelsaures Kobalt oder Kobaltvitriol. (Sulfate de Cobalt.)

1914. Dieses Salz ist braunroth, schmeckt bitter metallisch und löst sich in 24 Thl. kalten Wassers auf. Es krystallisirt in schiefen und geschobenen Säulen wie das schwefelsaure Eisen, ist aber schwieriger darzustellen, denn dieses Salz bildet weit leichter krystallinische Krusten als regelmäßige Krystalle. Im Feuer verlieren diese ihr Krystallwasser, werden trübe und rosenroth. Dieses schwefelsaure Salz ist übrigens so beständig, daß man es sehr stark erhitzen kann, ohne daß es zersetzt wird. Im Alkohol ist es unlöslich. Es besteht aus

1 At. Dryd	469	48,34	} 100
1 At. Säure	501	51,66	
1 At. trocknes Salz	970	59	} 100
12 At. Wasser	672	41	
1 At. krystall. Salz	1642		

Der natürliche Kobaltvitriol ist selten und kommt warzenförmig krystallinisch, durchscheinend und rosenroth vor; er ist gerade so gemischt wie das künstlich dargestellte Salz.

Schwefelsaures Kobalt-Salz (Sulfate de

ampfen eine röthliche Masse giebt. In starker Hitze verwandelt es sich in neutrales schwefelsaures Salz, während sich schweflichte Säure entbindet. Nach Heeren enthält es 1 At. Dryd, 1 At. Säure und 12 At. Wasser und besteht aus 100 Thl. aus 23,1 K., 44,4 W. und 32,5 B.

Selenichtsaures Kobalt. (Sélénite de Cobalt.)

1917. Das neutrale Salz ist ein rosenrothes unlösliches Pulver. Das doppelselenichtsaure Salz giebt beim Abdampfen eine glänzende firnißähnliche Masse, die nicht krystallisirt.

Salpetersaures Kobalt. (Nitrate de Cobalt.)

1918. Es ist im Wasser und Alkohol auflöslich, dunkelroth gefärbt und kann durch Abdampfen zum Krystallisiren gebracht werden. Da es sich leicht zersetzt, darf man es nicht über freiem Feuer abdampfen, denn es würden sich dadurch schwarze Krusten von Kobaltüberoxyd bilden.

Erhitzt man das wasserfreie Salz etwas über 100°, so wird es blau, färbt sich aber beim Wiedererkalten aufs Neue roth. Erhitzt man es etwas stärker, so verwandelt es sich ganz in Sauerstoff, salpetrige Säure und Kobaltüberoxyd. Es enthält Säure und Basis zu gleichen Atomen und besteht in 100 Thl. aus 40,9 Kobalt und 59,1 Salpetersäure. *)

Salpetersaures Kobalt-Ammoniak. Gießt man Ammoniak im Ueberschusse in eine Auflösung von salpetersaurem Kobalt, so fällt Dryd nieder und in der Auflösung bleibt dieses Doppelsalz. Es krystallisirt in rosenrothen Würfeln. In der Rothglut fließt es aus einander gleich dem salpetersauren Kobalt und hinterläßt Kobaltüberoxyd; die Alkalien wirken nicht darauf ein, dagegen wird es von den schwefelwasserstoffsauren Alkalien schwarz gefällt.

Phosphorsaures Kobalt. (Phosphate de Cobalt.)

1919. Man stellt dieses Salz durch doppelte Wahlverwandtschaft aus schwefelsaurem Kobalt und phosphorsaurem

*) Dieses Salz wird als Reagenz zur Entdeckung der Thonerde mittelst Zinkrothproben angewendet. (1908)

Natron dar; es ist anfangs violett, wird aber beim Trocknen an der Luft rosenroth. Es ist unlöslich, für sich in der Hitze nicht zerseßbar, wohl aber durch Kohle, durch die ägenden und hydrothionsauren Alkalien. Man wendet dieses Salz zur Bereitung des Kobaltblaus (1898) an; man nimmt nämlich dem Volum nach 1 Thl. feuchtes hydratisches phosphorsaures Kobalt und 8 Thl. frisch gefälltes und wohl ausgewaschenes Thonerdehydrat. Beide Substanzen werden innig mit einander gemengt, getrocknet und dann rothgeglüht, wodurch ein sehr schönes Blau erhalten wird. Ist das phosphorsaure Salz eisenfrei, die Thonerde ganz rein, und das Gemenge möglichst innig, so bietet die Bereitung dieser Farbe keine Schwierigkeit dar. Um den rechten Hitzgrad zu treffen, darf man nur den Tiegel in einen Ofen setzen, ihn mit Kohlen umgeben, diese nun anzünden und ganz niederbrennen lassen.

Hiaweilen wird dieses Blau etwas grünlich und dieß rührt dann von der Reaction einer kohligen Substanz auf das phosphorsaure Kobalt her, indem dadurch etwas Phosphorkobalt gebildet wird. Um diesen Uebelstand zu beseitigen mengt man die Masse mit einigen Prozenten rothen Quecksilberoxydes und glüht sie wiederholt, wodurch dann die blaue Farbe wiederhergestellt wird. Enthält aber die Masse Eisen, so kann die dadurch entstehende grüne Färbung nicht wieder verbessert werden.

geleitet worden ist. Alkali zersezt das arseniksaure Kobalt vollständig.

Man findet dieses Salz in der Natur, wo es sich stets durch Drydation des Arsenikkobaltes bildet. Bald ist es dunkelroth, und nadelförmig krystallisirt (Kobaltblüthe), bald erscheint es rosenroth und pfirsichblüthroth, aber dann stets pulverförmig (Kobaltbeschlag); durch Stüßen wird es lila. Es ist zusammengesetzt wie das künstlich bereitete Salz und enthält nach Bucholz 37,9 Arseniksäure, 59,2 Kobaltoxyd und 2,9 Wasser.

Es ist zweidrittel arseniksaures Kobalt.

Arsenichtsäures Kobalt. (Arsénite de Cobalt.)

1921. Man stellt es ganz ähnlich wie das arseniksaure Salz dar. Es ist rosenroth, zersezt sich in der Hitze und verliert einen Theil seiner Säure. Von Salzsäure wird es unverändert aufgelöst; die Salpetersäure verwandelt es dagegen in arseniksaures Kobalt, indem sie selbst in Stickstoffoxyd übergeht. Die Auflösung dieses Salzes in Salzsäure wird durch Schwefelwasserstoff zersezt. Alkali zersezt gleichfalls dieses arsenichtsäure Salz vollständig.

Es findet sich das arsenichtsäure Kobalt in der Natur und gleicht dem arseniksauren Salze, von welchem man es jedoch sogleich durch das Verhalten in einer erhitzten Glasröhre unterscheiden kann, weil es weiße Dämpfe von arsenichter Säure entbindet, während das arseniksaure Salz unzersezt bleibt. Das arsenichtsäure Salz scheint das erste Produkt zu seyn, welches aus dem Arsenikkobalt durch Aufnahme von Sauerstoff entsteht; man findet es auch zuweilen im Innern einer arseniksauren Kobaltmasse, wenn die Luft noch nicht vollständig darauf eingewirkt hat.

Das natürliche arsenichtsäure Kobalt enthält 2 At. Säure und 3 At. Basß, und so ist wahrscheinlich auch das künstliche zusammengesetzt.

Kohlensaures Kobalt. (Carbonate de Cobalt.)

1922. Es giebt mehrere Arten von diesem Salze. Dasjenige, welches man durch Fällung eines auflösliehen Kobalt-

salzes mittelst eines doppeltkohlensauren Alkali's erhält, behält seine Farbe auch nach dem Trocknen bei; es löst sich in Säuren und in kohlensaurem Ammoniak auf. Im letztern Falle bildet es ein Doppelsalz von kohlensaurem Kobalt und Ammoniak. Die doppeltkohlensauren Alkalien lösen etwas feuchtes kohlensaures Kobalt auf.

Zweidrittelskohlensaures Kobalt. Fällt man schwefelsaures Kobalt mit kohlensaurem Kali, so erhält man dieses Salz als rosenrothes Pulver. Ein Überschuß des Fällungsmittels löst viel davon auf, weil die frei gewordene Kohlensäure doppeltkohlensaures Kali bildet, und dieses dann eigentlich erst die Auflösung bewirkt. Diese Auflösung ist violett nellenbraun gefärbt. Will man das Kobalt vollständig fällen, so muß man die Flüssigkeit kochen, weil dann das doppeltkohlensaure Kali zerstört wird; auch Verdünnung mit viel kaltem Wasser bewirkt dasselbe. Das Salz enthält 69 Kobaltoryd und 31 Kohlensäure.

Behandlung der Kobaltminern.

1923. Alle Kobalterze, welche man gewöhnlich zu behandeln hat, sind entweder mit Arsenik oder Schwefel-Arsenik verbunden. Sie enthalten außerdem fast immer Eisen, Kupfer, Antimon und zuweilen Wismuth. Beinahe nie aber fehlt das Nickel und zuweilen ist es in bedeutender Menge vorhanden. Die Natur dieser Mineralien kommt denen der Nickel-

ebenem salpetersauren Salze bewirkt, nach Maaßgabe der geringern Auflöslichkeit der möglicherweise entstehenden arsenisauren Salze. Zuerst fällt das arseniksaure Eisen als weißer Niederschlag zu Boden. Da das arseniksaurer Kobalt die meiste Löslichkeit besitzt, so bleibt es auch längsten aufgelöst. An seiner Rosenfarbe läßt es sich leicht erkennen und dann muß man mit der Fällung aufhören, wenn es niederzufallen beginnt.

Soll die Trennung gut vor sich gehen, so muß man Auflösung gehörig mit Wasser verdünnen, das kohlensaure Kali langsam hinzufügen und beständig dabei umrühren.

Wenn nichts weiter als arseniksaures Kobalt in der Flüssigkeit ist, gießt man Alkali im Überschusse zu und läßt es ½ Stunde kochen. Die Arseniksäure verbindet sich mit dem Kali und das Kobaltoryd mit etwas Nickeloryd gemengt fällt als Hydrat nieder. Man bringt es nun auf ein Filter und wäscht es sorgfältig aus.

Die Darstellung des Kobaltorydes geschieht fast immer hufß der Bereitung der blauen Farben, welche auf Porzellan im Scharffeuer oder unter der Muffel eingebrannt werden. Bleibt in diesen Farben noch etwas Arsenik zurück, so wirkt oft beim Einbrennen eine Reduktion Statt, welche einzelne Körnchen von Arsenikkobalt erzeugt, die durch ihr metallisches Ansehen und ihre Farbe leicht erkannt werden.

Um diesen Uebelstand zu vermeiden, braucht man nur das Kobalthydrat zwei bis dreimal hintereinander mit neuen kochenden Alkali zu kochen. Man glaubt übrigens fast allgemein, daß etwas Arseniksäure zur Erzeugung eines schönen Blaus notwendig sey. In Folge dessen pflegen die Porzellanbrikanten das arseniksaure Eisen mittelst kohlensauren Kalis zu scheiden, und nachher auch die Fällung des Kobalts mit diesem Salze vorzunehmen und zu vollenden. Dadurch halten sie arseniksaures und kohlensaures Kobalt zugleich. Sie waschen den Niederschlag aus und glühen ihn zur Vergasung des Wassers und der Kohlensäure. Es bleibt nun eine Gemenge von Kobaltüberoryd, arseniksaurem Kobalt mit etwas Nickeloryd zurück, je nach der Beschaffenheit der angewandten Miner.

Zugegeben, daß die Arseniksäure wirklich nöthig sey, so würde es immerhin besser seyn, sowohl das Kobaltoryd wie das arseniksaure Kobalt jedes für sich rein darzustellen und dann ein stets sich gleichbleibendes Gemenge aus beiden zu bilden, denn die Natur der Niederschläge wechselt jedesmal, so oft man wieder neue Kobalterze zu behandeln hat.

Um Salpetersäure bei der Drydation der Metalle zu ersparen, röstet man gewöhnlich die Miner zuerst. Man pul-
verisirt sie vorher fein und verjagt dann durch Glühen einen Theil Schwefel und Arsenik daraus, die als schweflichte und arsenichte Säure sich verflüchtigen. Anfangs erhitzt man nur gelinde, um das Schmelzen des Erzes zu verhüten, später erst, wenn die Dämpfe abnehmen, kann man stärker feuern. Man giebt auch nach und nach etwas Kohlenpulver zu, welches die Entbindung der Arsenikdämpfe noch vermehrt, weil dadurch die schon gebildete Arseniksäure wieder in arsenichte Säure reduzirt wird. Nach dem Rösten behandelt man die Masse mit kochender Salpetersäure, um alle Metalle aufzulösen. Die Auflösung enthält dann Arsenik, Kupfer, Eisen und Nickel und wird wie oben behandelt.

1925. Liebig's Verfahren. Da es sehr wohlfeil ist und man das Kobalt ganz frei von Eisen und Arsenik erhält, so ist es sehr wahrscheinlich, daß es bald die älteren, in den Fabriken gebräuchlichen Methoden ganz verdrängen

Die geschmolzene Masse enthält schwefelsaures Kobalt, neutrales schwefelsaures Kali und endlich arseniksaures Eisenoryd nebst etwas arseniksaures Kobalt. Man pulverisirt die Masse und kocht sie in einem gußeisernen Kessel mit Wasser lange, bis sie nicht mehr rauh oder körnig erscheint. Den ißten oder gelblichen Rückstand sondert man durch Abgießen der Filtration von der Flüssigkeit. Zu der rosenrothen Solution giebt man hierauf eine Auflösung von gewöhnlicher Natrasche, wodurch kohlensaures Kobalt gefällt wird. Der Niederschlag wird dann wiederholt recht sorgfältig ausgewaschen, und das letzte ablaufende Wasser zur Auflösung neuer Portionen geschmolzener Masse angewendet.

Die zuerst filtrirte Flüssigkeit ist eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Kali; diese dampft man zur Trockne und verwandelt sie aufs Neue in saures schwefelsaures Kali, indem man es mit der Hälfte seines Gewichtes Schwefelsäure schmelzt; man kann sich so desselben, einen kleinen Verlust abgerechnet, immer bedienen.

Dieses Verfahren gründet sich darauf, daß das schwefelsaure Kobalt nicht durch die Rothglühhitze zerstört wird, und daß feruer das arseniksaure Eisen und Kobalt in allen neutralen Flüssigkeiten unauflöslich ist.

Daß auf diese Weise dargestellte Kobaltoryd enthält kein Nickel; das Eisen ist in so geringer Menge vorhanden, daß der Gallusaufguß seine Anwesenheit nicht mehr anzeigt. Es könnte nun bloß noch Kupferoryd enthalten, wenn dieses in der Kobaltminer vorhanden wäre, dann ließe es sich aber leicht durch Schwefelwasserstoff abscheiden. Die Auflösung der geschmolzenen Masse wird zuweilen gelblich unternimmt, ohne daß man übrigens eine Spur von Arsen darin entdecken könnte; dieser Niederschlag ist dann Schwefelantimon, gemengt mit etwas Schwefelwismuth.

Man kann in dem Falle die von Berthier entdeckte Reinigungsmethode sehr vortheilhaft anwenden und mit der Schwefelsäure überschüssiges Eisenoryd zusammenbringen. Man setzt dann nur der geschmolzenen Masse rothgeglühtes schwefelsaures Eisen und $\frac{1}{10}$ Salpeter zusetzen; als Rückstand erhält man jetzt nur arseniksaures Eisen und kein arseniksaures

die zweite Behandlung des kobalthaltigen Rückstandes ersparen.

Damit die Operation aber ein recht gutes Resultat gebe, muß man die überschüssige Schwefelsäure des sauren schwefelsauren Kali's durch Rothglühen vollkommen austreiben.

Analyse kobalthaltiger Körper.

1926. Wir wollen hier nur die zur Scheidung des Kobalts aus seinen Minern anwendbaren Methoden kennen lehren, d. h. dasjenige Verfahren beschreiben, wodurch man es von den damit gewöhnlich vorkommenden Metallen sondern kann.

Man bestimmt das Kobalt quantitativ entweder als Dryd oder als schwefelsaures Salz. Im ersten Falle scheidet man das Dryd durch Kali ab und verwandelt es durch Glühen, oder durch Erhitzung mit etwas Salpetersäure in Überoxyd. Glüht man das schwefelsaure Kobalt roth, so läßt es sich sehr genau quantitativ bestimmen.

1927. Das Eisen läßt sich leicht vom Kobalt trennen, wenn letzteres als Dryd und ersteres als rothes Dryd vorhanden und beide in einer Säure aufgelöst sind. Da das Eisenoxyd eine sehr schwache Basis ist, so wird es durch die tropfenweise zugefügten kohlensauren Alkalien zuerst gefällt. Tassaert lehrte ein vortreffliches Mittel kennen.

lösen im Wasser, welches das Eisenoxyd zurückläßt, werden dann beide von einander geschieden.

1928. Das Mangan läßt sich leicht vom Kobalt trennen, indem man ersteres in mangansaures Kali verwandelt. Man glüht beide Metalle als Dryde mit etwas Kali oder Salpeter und laugt dann den Rückstand aus, wobei das mangansaure Kali aufgelöst wird. Behandelt man das rückständige Kobaltoxyd noch einmal so, so ist es vollkommen rein.

Berthier fand, daß wenn man eine Auflösung beider Metalle fällt und die erhaltenen Dryde glüht, so wird das Kobalt Überoxyd und das Mangan Oxyd-Drydul. Behandelt man diese Drydgemenge durch Salpetersäure, so wird bloß das Kobalt unter Sauerstoffentbindung aufgenommen.

Man kann auch beide Metalle als kohlen saure Salze mit Chlor behandeln, welches das Mangan in Überoxyd verwandelt und das Kobalt als Chlorid auflöst. Hat man überschüssiges Chlor angewendet, so löst sich auch etwas Mangan auf, allein dieses kann durch Kochen wieder niedergeschlagen werden. Man kann beide Metalle auch auf trockenem Wege von einander scheiden, indem man sie als Dryde mit der fünf- bis sechsfachen Gewichtsmenge erdigen Glases in einem kohlengefüllten Ziegel zusammenschmelzt. Das Kobalt wird reduziert, während das Mangan in die Schlacken geht.

1929. Das Kupfer scheidet man vom Kobalt, indem man es durch einen blanken Eisenstab oder durch Schwefelwasserstoff fället. *)

1930. Das Arsenik läßt sich vom Kobalt leicht auf folgende Weise trennen. Mittelfst Salpetersäure oder Königswasser verwandelt man das Arsenik in Arsenik säure und fället dann alles Kobalt als arsenik saures Salz mittelfst eines kohlen sauren Alkali's, wenn nämlich das Arsenik vorherrscht; hierauf scheidet man den Rest Arsenik durch Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit.

Herrscht das Kobalt vor, so kann man ein bestimmtes Quantum Arsenik säure zufügen. Um das arsenik saure Ko-

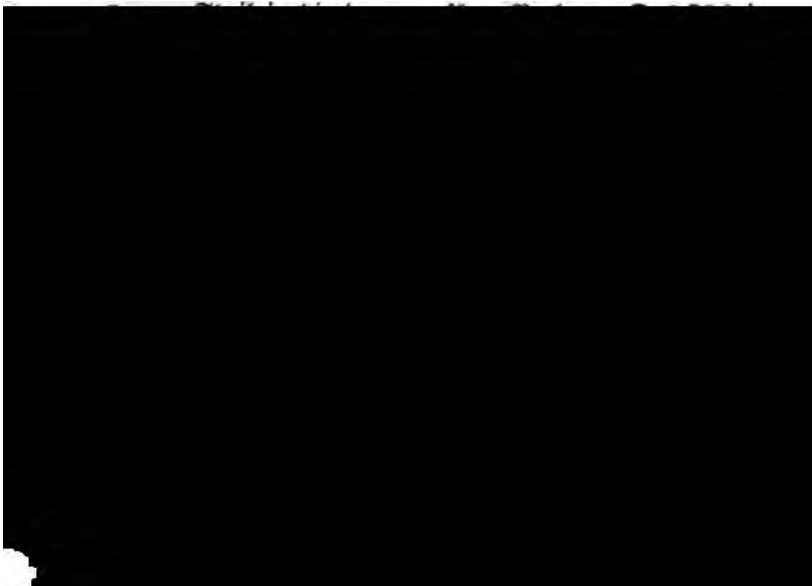
*) Letzteres ist offenbar vorzuziehen, weil man dadurch das Kobalt nicht wieder aufs Neue verunreinigt. N. u. E.

balt zu zerlegen, löst man es in Salpetersäure auf, giebt in die Auflösung salpetersaures Blei, dampft zur Trockne ab und nimmt dann den Rückstand wieder in Wasser auf. Das salpetersaure Kobalt löst sich auf und das arseniksaure Blei bleibt zurück.

Ist das Arsenik als arsenichte Säure mit dem Kobalt verbunden, so kocht man es mit Königswasser, um es in Arseniksäure zu verwandeln und scheidet dann beide wie oben beschrieben. Bisweilen wendet man auch folgendes sehr genaue Verfahren an. Aus einer salpetersauren Auflösung, welche arseniksaures Kobalt enthält, fället man das Arsenik durch Schwefelwasserstoff. Allein da man zugleich mit dem Schwefelarsenik auch etwas freien Schwefel erhält, so muß man den Niederschlag aufs Neue wieder zerlegen, wodurch die Operation sehr mühsam wird.

Man kann auch das Arsenikkobalt mit Salpeter in einem Tiegel schmelzen. Es bildet sich arseniksaures Kali, welches man durch Wasser vom Kobaltoryd scheiden kann, indem dieses ungelöst zurückbleibt.

Von allen Scheidungsmethoden ist die beste, wenn man das Arsenikkobalt durch trocknes Chlorgas zersetzt. Man bringt zu dem Ende die Verbindung in eine Röhre, und läßt das trockne Chlorgas langsam in die durch eine Alkohollampe gelinde erhitzte Röhre strömen. Der Chlorüberschuß nimmt die sich bildenden Chloride mit fort und führt



ver zu Boden. Die Wirkung würde vollständig seyn, wenn man 2 At. Kobalt gegen 1 At. Nickel im Gemenge hätte. Ist aber Kobaltüberschuß vorhanden, so bildet sich zwar sehr reines Kobaltüberoxyd, aber die Auflösung enthält zugleich auch Chlorkobalt. Ist dagegen Nickelüberschuß da, so erhält man reine Nickelauslösung, allein der Niederschlag enthält auch Nickelüberoxyd. Das Nickelüberoxyd kann die neutralen Kobaltsalze in der Siedhize zersetzen. Das Kobalt fällt dann als Überoxyd nieder, während das Nickel Oxyd wird und sich auflöst.

Das Nickelüberoxyd löst sich leichter als das Kobaltüberoxyd in der Salzsäure auf, daraus folgt, daß, wenn man Gemenge beider durch genau bestimmte Säuremengen behandelt, man diese zwei Metalle von einander scheiden kann. Wenn auch diese Scheidung einige Schwierigkeiten darbietet, so lassen sich wenigstens dadurch die Stoffe sehr leicht rein darstellen. Wendet man nicht soviel Säure an, daß alles Nickel aufgelöst wird, so erhält man sehr reines Chlornickel. Eine neue Behandlung mit einer etwas zu starken Säuremenge giebt eine gemengte Auflösung und reines Kobaltüberoxyd als Rückstand.

Hat man ein Gemenge von viel Kobalt und wenig Nickel, so läßt sich sehr zweckmäßig die von Laugier entdeckte Methode anwenden. Man löst beide Metalle in einer Säure auf und fället sie durch ein kohlensaures Alkali. Hat man die kohlensauren Niederschläge gehörig ausgefüßt, so übergießt man sie mit Sauerfleesäure im Ueberschuß. Es bilden sich nun zwei unlösliche oralsaure Salze, auf welche man verdünntes Ammoniak giebt, bis sie vollständig sich aufgelöst haben. Diese Auflösung wird nun in eine Abdampfschale gegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. In dem Maße als Ammoniak verdunstet, fällt das oralsaure Nickel als grünes Pulver zu Boden, indem es etwas oralsaures Kobalt mit fället. Die Flüssigkeit wird nun rosenroth und enthält nur noch oralsaures Kobalt. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen und wenn sie nach Verlauf eines Tages das oralsaure Nickel nicht gänzlich abgesetzt hat, so

dampft man sie zur Trockne ab. Man erhält dadurch ein ganz reines Kobaltsalz.

Hat man im Gegentheil ein Gemenge von viel Nickel und wenig Kobalt, so wendet man besser das Verfahren von Philips an. Man habe die beiden Körper als Salz im Wasser aufgelöst. Es wird nun so viel Ammoniak zugefügt, daß der Ueberschuß den anfangs gebildeten Niederschlag wieder auflöst. Hierauf man verdünnt man die Auflösung mit ziemlich viel frisch ausgekochtem Wasser und bringt die Flüssigkeit in eine mit eingeriebenem Stöpsel versehene Glasflasche. Man fügt nun Ägelali hinzu, so lange als der Niederschlag noch apfelgrün erscheint und die Flüssigkeit eine blaue Farbe behält. Bei ruhigem Stehen setzt sich das Nickelorydhydrat zu Boden und es bleibt eine klare mehr oder minder dunkelrothe Flüssigkeit darüber stehen. Man dekantirt nun diese, bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn mit heißem Wasser aus. Alles Nickel ist nun im Niederschlag und aller Kobalt in Auflösung. - Dieses Verfahren eignet sich wohl für Analysen am besten, und es gelingt immer, wenn man die Luft recht vollkommen von der Flüssigkeit abhält. Im entgegengesetzten Fall würde sich Kobaltüberoryd bilden, welches mit dem Nickelorydhydrat niedersiele. Um sicher zu seyn, daß dieß nicht der Fall ist, muß man das Letztere in einer schwachen Säure auflösen, wobei sich dann das Kobaltüberoryd als schwarzes Pulver absondern würde.



Capitel VIII.

Cerium. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

1792. Das Cererium oder Cerium wurde 1803 durch Hisinger und Berzelius im Cerit entdeckt.

Dieses Metall ist schwierig auf gewöhnlichem Wege darzustellen, da dessen Dryd sich durch Kohle nicht rein reduciren läßt. Man erhält durch Glühen des Drydes mit Kohle nur ein schwarzes, zuweilen jedoch auch weißes zusammengebackenes Pulver, welches Kohlencorium zu seyn scheint. In diesem Zustande wird es von Säuren z. B. von Salzsäure unter Wasserstoffentbindung aufgelöst.

Mosander wählte nun zur Reduktion das bei Darstellung der Erdmetalle gebräuchliche Verfahren und erhielt sehr fein zertheiltes, allein immer noch nicht ganz reines Cerium.

Man bereitet zu dem Ende in einer Glasröhre Chlorcium und setzt diese Röhre in Verbindung mit einem Apparat, welcher trocknes Wasserstoffgas entbindet. Ist die Röhre mit diesem Gase angefüllt, so bringt man ein Stück Kalium unmittelbar hinter das Chlormetall und läßt es schmelzen, damit das noch anhängende Steinöl durch das Gas mit fortgeführt werden kann. Man erhitzt nun das Chlorid bis zum schwachen Glühen, und sodann auch das Kalium mit einer zweiten Alkohollampe, um die Dämpfe desselben mit dem Wasserstoff über das Chlorid zu treiben. Die Zersetzung findet unter Erglühen und zuweilen mit schwacher Detonation Statt. Es bleibt in der Röhre eine braune, harte und zusammengebackene Masse zurück, die man schnell mit Alkohol von 85° auswäscht, um das Chlorkalium aufzulösen; der Rückstand wird dann zwischen weißem Filtrirpapier ausgepreßt und im luftleeren Raum getrocknet.

1934. Das erhaltene Cerium enthält immer etwas Dryd und bisweilen auch basisches Chlorcerium. Es ist ein braunes oder röthliches Pulver, welches durch Reiben etwas metallisch glänzend wird. Dieses Pulver leitet die Elektricität nicht, riecht an der Luft beständig nach Wasserstoffgas und bleicht nach und nach. Durch Erhitzen entzündet es sich, mit Salpeter und chloresaurem Kali verpufft es; es zersetzt das Wasser selbst bei Nullgrad und braust in der Siedhitz mit demselben vollkommen auf, indem sich viel Wasserstoff entbindet. Mit Säuren liefert es auch Wasserstoffgas, ja selbst mit Alkohol von 0,85 entbindet sich langsam eine kleine Menge dieses Gases. Das Cerium entzündet sich im Schwefeldampf und im Chlorgas; im Phosphordampf erleidet es keine Veränderung.

Würden diese Eigenschaften alle dem Cerium angehören, so müßte es in die zweite Abtheilung der Metalle gestellt werden, allein es ist noch ungewiß, ob nicht Kalium damit gemengt war.

Ceriumoxydul. (Protoxide de Cérium.)

1935. Als Hydrat ist es weiß, pulverig und im Wasser unlöslich; bisweilen ist es auch gallertförmig und durchscheinend. Dieses Hydrat verliert sein Wasser leicht in der Glühhitz, zersetzt es aber auch theilweise, indem es in Dryd sich

fer, weshalb man eigentlich das wasserfreie Drydul noch nicht genau kennt.

Ceriumoxyd. (Peroxide de Cérium.)

1936. Es ist ziegelroth und gleicht einem Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde.

Es ist in der Hitze weder schmelzbar, noch zersetzt es sich und ist auch ganz feuerbeständig. Es verbindet sich mit den Säuren und bildet damit Salze, die aufgelöst immer sauer reagiren. Die Salzsäure verwandelt es unter Chlorbildung in Chlorür. Durch Kohle und andere Sauerstoff anziehende Körper verwandelt es sich in Drydul. Man erhält das Dryd durch Glühen des salpetersäuren Drydes oder durch Erhitzen des kohlensauren Dryduls an der Luft.

Die Ceriumoxyde lösen sich, vor dem Löthrohr behandelt, in Borax oder Phosphorsalz auf. In der innern Flamme geben sie ein ungefärbtes Glas; in der äußern aber ein rothes, welches beim Erkalten bläßgelb wird.

Das Ceriumoxyd bildet mit Wasser ein hellgelbes Hydrat, welches beim Trocknen dunkler wird und sich im Feuer leicht zersetzt. Man erhält es durch Fällen eines Drydsalzes mittelst überschüssigem Alkali. Es besteht aus 2 At. Cerium und 3 At. Sauerstoff und hat in 100 Thl. 79,3 G. und 20,7 G.

Weder Kali, Natron noch Ammoniak lösen dieses Dryd auf, allein die kohlensauren Alkalien nehmen etwas davon auf und färben sich gelb.

Salzähnliches Ceriumoxyd. (Oxide salin de Cérium.)

1937. Es ist dieß das gelbe Pulver, welches man durch sehr starkes Glühen des oxalsauren Ceriums in verschlossenen Gefäßen erhält. Das Ceriumoxydulhydrat, so wie das kohlensaure Salz liefern beim Glühen dasselbe Produkt und endlich wird das Dryd in denselben Zustand versetzt, wenn man es in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt.

Es löst sich dieses Dryd in Salzsäure unter Chlorentbindung auf.

Ehlorcerium. (Chlorure de Cérium.)

1938. Man bringt in eine Glasröhre Schwefelcerium und läßt trocknes Ehlogas darüber streichen, indem man mit der Lampe erhitzt. Es bildet sich Ehlorchwefel und Ehlorcerium; ersteres wird durch das Ehlogas fortgeführt. Das in der Röhre bleibende Ehlormetall ist weiß, porös und zusammenhängend. In der Rothglut schmilzt es gleich dem Ehlormangan. Löst man Ehlorcerium im Wasser auf und dampft es bei gelinder Hitze wieder zur Trockne ab, so hält es noch chemisch gebundenes Wasser zurück. Durch stärkeres Erhitzen zerfällt das Ehlorid und bildet ein unlösliches Drydehlorid, während Salzsäure fortgeht. Das Ehlorcerium muß 1 At. Cerium und 2 At. Ehlor enthalten.

Auch durch Auflösen des Ceriumoxydes in Salzsäure erhält man Ehlorcerium. Dieses kann sich auch mit Wasser verbinden und krystallisirt dann zuweilen in vierseitigen Säulen.

Noch kennt man kein dem Ceriumoxyd entsprechendes Ehlorcerium.

Bromcerium. (Bromure de Cérium.)

1939. Das Ceriumoxyd löst sich in Bromwasserstoffsäure auf und bildet damit eine farblose Flüssigkeit, welche durch Abdampfen nicht zum Krystallisiren gebracht werden

den läßt; auch läßt es sich darstellen, wenn man das Dryd mit einem Gemenge von Schwefel und kohlensaurem Natron erhitzt. Man nimmt 2 Thl. Dryd, 2 Thl. kohlensaures Natron und $\frac{1}{2}$ Thl. Schwefel und bringt das Gemisch in einen kohlengefütteten Ziegel. Die geglühete Masse wird dann ausgewaschen und hinterläßt das reine Schwefelcerium in gelblich grünen, durchscheinenden Schuppen. Das mittelst Schwefelkohlenstoff bereitete Schwefelcerium ist zinnoberroth.

Der Schwefelwasserstoff reagirt nicht auf Ceriumausfällungen, dagegen werden diese durch die Schwefelalkalimetalle als weißes Schwefelceriumhydrat gefällt. Mit reinen Ceriumoxydsalzen geben diese Reagenzien dagegen einen dunkelgrünen Niederschlag, der ohne Zweifel wasserhaltiges anderthalb Schwefelcerium ist.

Selenцерium. (Sélénium de Cérium.)

1942. Läßt man einen Strom Wasserstoffgas über rothglühendes selen-saures Ceriumoxydul gehen, so erhält man dieses Selenmetall als ein braunrothes Pulver.

Phosphorcerium. (Phosphure de Cérium.)

1943. Leitet man Phosphorwasserstoffgas über weißglühendes, in einer Porzellanröhre befindliches Ceriumoxyd, so erhält man ein graues Pulver aus Phosphorcerium und phosphor-saurem Cerium bestehend. Letzteres kann durch starke Säuren abgeschieden werden, ohne daß dadurch das Phosphormetall angegriffen würde.

Kohlenцерium. (Carbure de Cérium.)

1944. Erhitzt man oxal-saures Cerium in verschlossenen Gefäßen mäßig, so erhält man ein pulveriges Gemenge aus Ceriumoxyd und dieser Verbindung. Durch Salzsäure können beide von einander geschieden werden, indem diese das Dryd unter Chlor-Entbindung auflöst und das Kohlenцерium als ein schweres bräunlich schwarzes Pulver zurückläßt. Laugier erhielt dieses Kohlenmetall, indem er das Dryd mit Öl angefeuchtet in einer Retorte glühte.

Ceriumsalze.

1945. Es giebt Ceriumorydul- und Drydsalze. Die ersteren sind farblos, schmecken etwas süßlich und reagiren stets sauer. Die meisten sind im Wasser und einige auch im Alkohol auflöslich. Durch Schwefelwasserstoff werden sie nicht, durch Schwefelalkalimetalle weiß gefällt; auch durch gelbes Cyaneisenkalium werden sie weiß niedergeschlagen. Die Alkalien fällen sie weiß und lösen diesen Niederschlag nicht wieder auf. Durch Gallusaufguß erfolgt keine Fällung.

Die kohlensauren Alkalien fällen sie als kohlensaures Cerium. Auch werden die Ceriumorydsalze durch schwefelsaures, weinsteinsaures und sauerklee-saures Kali gefällt.

Die Drydsalze unterscheiden sich von den Drydsalzen bloß durch die Farbe, die gewöhnlich gelblich roth ist. Concentrirt werden sie durch schwefelsaures Kali als gelbes Doppelsalz gefällt.

Im Allgemeinen sind die Ceriumorydsalze den Mangano- und Eisenorydsalzen ähnlich; die Drydsalze hingegen haben mehr Ähnlichkeit mit den Eisen- und Manganorydsalzen.

Das Cerium wird durch kein anderes Metall gefällt.

Schwefelsaures Ceriumorydul. (Sulfate de protoxide de Cérium.)

Krystalle verwandeln sich nach und nach in ein Gemenge von saurem schwefelsaurem Drydul und basisch- schwefelsaurem Dryd. Die Schwefelsäure verbindet sich leicht mit Ceriumoxyd, wenn man sie, mit Wasser verdünnt, in der Siedhitze darauf einwirken läßt. Die orangengelbe Auflösung liefert durch Abdampfen gelbe Krystalle.

Dieses Salz schmeckt süßlich sauer und wird durch Alkalien wie das Drydulsalz auch nur theilweise zersetzt, indem ebenfalls Doppelsalze entstehen. Mit schwefelsaurem Kali bildet es ein orangengelbes, im kalten Wasser fast unlösliches, im kochenden Wasser aber auflösliches Salz. In einer gesättigten Solution von schwefelsaurem Kali ist dieses ganz unauflöslich.

Selenichtsaures Ceriumoxyd. (Sélénite de deutoxide de Cérium.)

1948. Das Neutralsalz gleicht fast ganz dem Uransoxydsalz.

Selenichtsaures Ceriumoxydul. (Sélénite de protoxide de Cérium.)

Es ist ein weißes unlösliches Pulver, welches sich in selenichter Säure auflöst und dann ein saures Salz bildet.

Salpetersaures Ceriumoxydul. (Nitrate de protoxide de Cérium.)

1949. Dieses leichtlösliche Salz verwandelt sich in der Hitze in Dryd und salpetrige Säure. Man erhält es durch Auflösen des kohlensauren Ceriums in Salpetersäure. Es krystallisirt nur schwierig.

Salpetersaures Ceriumoxyd. (Nitrate de peroxide de Cérium.)

Das Dryd löst sich nur schwierig in kalter Salpetersäure auf, aber damit erwärmt erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, welche nicht krystallisirt, wenn sie gehörig gesättigt ist. Mit Säureüberschuß erhält man durch Abdampfen

weiße blätterige und zerfließbare Krystalle, welche beim Trocknen gelb werden. Fügt man dieser Salzanflösung etwas salpetersaures Eisenoryd hinzu, so wird sie dadurch blutroth gefärbt.

Phosphorsaures Cerium. (Phosphate de Cérium.)

1950. Die Phosphorsäure und die auflösblichen phosphorsauren Salze schlagen die Chlorceriumauflösung weiß als phosphorsaures Ceriumorydul nieder. Dieses löst sich in Salpetersäure, Salzsäure, nicht aber in Phosphorsäure auf.

Arseniksaures Cerium. (Arséniate de Cérium.)

1951. Das neutrale Salz löst sich im Wasser nicht auf, dagegen sehr leicht in Säuren und selbst in Arsenikssäure. Diese Säure fället die Chlorceriumauflösungen nicht, weshalb man durch doppelte Wahlverwandschaft dieses Salz bereiten muß. Das saure Salz krystallisirt nicht, sondern stellt sich nur als eine gallertartige farblose Masse dar.

Kohlensaures Ceriumorydul. (Carbonate de protoxide de Cérium.)

1952. Es sind weiße, perlmutterglänzende Schüppchen,

Behandlung der ceriumhaltigen Mineralien. 293

und entdeckte bei Zerlegung desselben das Cerium. Es setz sich derb in Ryddarhytta (Schweden) und enthält Ceriumoxydul 68,6, Eisenoxyd 2,0, Kalk 1,2, Wasser 9,7, Kieselerde 18,0 und kann als eine Verbindung von 1 At. Ceriumoxydul, 1 At. Kieselerde und 2 At. Wasser betrachtet werden.

Allanit oder Cerin. Dieser ist bei Weitem seltener als der vorige und enthält: Ceriumoxydul 9,2, Eisenoxyd 4,1, Kalk 25,4, Kieselerde 31,5, Wasser 26,4. Wahrscheinlich ist ein Gemenge von Hornblende und Cerit.

Cadolinit. Kommt wie die beiden vorigen in Schweden vor und enthält nach Berzelius: Ceriumoxydul 69, Yttererde 45,0, Eisenoxyd 10,26, Kieselerde 25,8.

Außerdem kennt man noch zwei andere ceriumhaltige Mineralien, welche in Finbo bei Falun vorkommen: den Pyrrhotit und Pyrrhotit.

Behandlung der ceriumhaltigen Mineralien.

1954. Man stellt zuerst entweder das Dryd. oder das kohlensaure Drydul dar. Mittels dieser beiden kann man leicht das Schwefelcerium verschaffen, und aus diesem wiederum das Chlorcerium bereiten; letzteres aber giebt nach oben (1934) beschriebenen Weise das metallische Cerium. Man kann Ceriumoxyd oder kohlensaures Ceriumoxydul, so wie man sich daraus alle Ceriumsalze darstellen. Gewöhnlich benutzt man den Cerit zur Gewinnung aller Ceriumpräparate an. Man löst dieses in Salpetersäure oder Königswasser bei Siedhitze auf; der Rückstand ist fast reine Kieselerde. Bei der Auflösung hängt man Stücke krystallisirten schwefelsauren Kali's, welche das Cerium als schwefelsaures Ceriumoxydul-Kali fällen. Dieser weiße Niederschlag wird in kochendem Wasser aufgelöst und durch Ätzkali zerlegt, welches im Ueberschusse zugegeben und damit digerirt werden muß, damit sich ein basisches Ceriumsalz bilden kann. Man erhält so ein Gemenge von Ceriumoxydul- und Dryd.-Hydrat, welches man jedoch stets untersuchen muß, um sich zu überzeugen, ob es keine Schwefelsäure mehr enthält.

Analyse ceriumhaltiger Körper.

1955. Das Cerium kann leicht von andern Metallen oxyden geschieden werden. Man bestimmt es als Oxid quantitativ. Es folgt hier die Analyse des Cerits als Beispiel.

Man findet denselben mit Bleiglanz, Kupferkies und Schwefelkies, und zuweilen auch mit kohlensaurer Kalk- oder Bittererde gemengt. Da er durch Essigsäure nicht angegriffen wird, so digerirt man ihn mit dieser Säure, den Kalk und die Magnesia aufzulösen. Es bleibt das Cerit und die übrigen metallischen Mineralien zurück. Diesen Rückstand löst man in kochendem Königswasser auf. Die saure Auflösung wird nun abgeseiht, zur Trockne gedampft und wieder in Wasser aufgelöst. Es bleibt Kieselerde zurück. Diese kann Chlorblei enthalten, welches durch Kochen mit Salzsäure abscheidet, welche das Chlorblei auflöst. Die erste saure Flüssigkeit enthält Kupfer, Eisen, Cerium und Schwefelsäure. Man fället letztere durch ein Barytsalz und dann die drei Oxyde durch ein Ammoniak und löst das im Niederschlage enthaltene Kupfer durch Ammoniak auf. Das rückständige Gemenge von Eisen- und Ceriumoxyd wird wieder aufgelöst und zur Auflösung kohlensaures Ammoniak tropfenweise gegeben; anfänglich fällt das Eisenoxyd, später kohlensaures Ceriumoxyd nieder.

In diesem Zustand kann man es quantitativ bestimmen; man schmelzt es mit der dreifachen Menge kohlen-sauren Kali's, laugt die Masse aus und erhält dann das reine Ceriumoryd.

Die Yttererde ist nun in der ersten Auflösung nebst schwefelsaurem Kali und etwas Ceriumoryd geblieben. Man schlägt die Yttererde nieder und glüht sie. Ist sie von Ceriumoryd rein, so ist sie weiß; sollte sie aber gelb erscheinen, so enthält sie dieses Oxyd und muß dann durch kohlen-saures Ammoniak davon geschieden werden, welches nur die Erde auflöst.

Das Eisen läßt sich leicht vom Ceriumoryd scheiden, wenn es selbst als Oxyd vorhanden ist; es kann dann durch ein kohlen-saures Alkali vor jenem gefällt werden. Man kocht auch beide Oxyde zugleich fällen und durch Essig-säure wieder auflösen. Die Auflösung müßte man dann zur Trockne abdampfen und durch Wasser wieder aufnehmen. Es würde dann nur das essigsaure Cerium aufgelöst und das durch's Abdampfen zer-setzte essigsaure Eisen-salz bliebe als Eisenoryd zurück. Man kann auch, nachdem beide Oxyde gefällt worden, die Masse mit Oxalsäure behandeln, welche nur das Eisen auflöst. Die Scheidung kann auch auf trockenem Wege geschehen, indem man die beiden Oxyde im kohlen-gefüllten Tiegel mit einem kiesel-sauren Salze schmelzt. Das Eisenoryd giebt ein Metallkorn und das Cerium geht in die Schlacke.

Cerium und Mangan können mittelst schwefelsauren Kali's von einander geschieden werden. Das beste Mittel ist jedoch, die Masse entweder mit Ätzkali oder mit Salpeter rothzuglühen. Es bildet sich dann mangansaures Kali, welches im Wasser auflöslich ist, und Ceriumoryd bleibt zurück. Dieses Verfahren ist vorzüglich geeignet, wenn wenig Mangan vorhanden ist; ist aber viel davon zugegen, so wendet man Chlor an, welches das Cerium in ein auflösliches Chlorid und das Mangan in ein unauflösliches Übersoxyd verwandelt. Man zertheilt die Oxydhydrate im Wasser und läßt dann einen Strom Chlor durchgehen, bis ein merklicher Überschuß davon in der Flüssigkeit vorhanden ist.



Capitel IX.

Wolfram. Binäre Verbindungen und Eigenschaften dieses Metalls.

1956. Die Wolframsäure wurde im Jahre 1780 Scheele im Lungstein, einem Mineral entdeckt, wo wolframsaurer Kalk ist. Nicht lange nachher zeigten Brüder Elhuyart die Gegenwart der Wolframsäure Wolfram, in welchem sie mit Eisen- und Manganoxyd verbunden ist. Sie stellten auch aus dieser Säure ein Metall dar, welches den Namen Wolfram oder Scheel (Tungstène *) erhielt. Dieses Metall ist dem Molybdän sehr ähnlich.

Es ist grau, schwammig oder körnig und glänzt, wenn es nicht mit dem Polirstahl gerieben wurde, wo es erst einigen Glanz erhält. Es ist fast unschmelzbar, 17,6 und nähert sich dadurch den edlen Metallen; seine Härte übertrifft die des Molybdäns.

Durch Erhitzen oxydirt es sich leicht und geht nach



Die Farben der Metalle werden dadurch wenig verändert. Mit Eisen, Kupfer und Zinn giebt es dehnbare Legirungen.

Man stellt das Wolfram leicht aus der Wolframsäure durch Glühen im kohlengefütterten Tiegel dar. So leicht aber diese Reduktion selbst ist, so schwierig läßt sich das reduzierte Metall schmelzen. Meistens erhält man nur eine schwammige, harte und sehr spröde Masse, die selbst durch die besten Feilen kaum angegriffen wird. Die Gegenwart eines kohlen-sauren Alkalis erleichtert die Reduktion bedeutend. Erhitzt man ein Gemenge von Wolframsäure und kohlen-saurem Natron vor dem Löthrohr auf Kohle, so erhält man leicht das Wolframmetall als ein stahlgraues Pulver. Am reinsten läßt sich das Wolfram darstellen, wenn man die Wolframsäure durch trocknes Wasserstoffgas reduziert; man muß stark glühen und erhält dann das Metall als dunkelgraues Pulver. Nimmt man statt Wolframsäure wolframsaures Kali, so ist das aus dem Säureüberschuß durch Wasserstoff reduzierte Metall entschieden metallisch glänzend, indem das vorhandene wolframsaure Kali als Flußmittel seine Kohäsion begünstigt.

Bringt man eine Auflösung von wolframsaurem Ammoniak mit Zink in Berührung, so erhält man metallisches Wolfram als braunes Pulver.

Wolframoryd, Scheeloryd. (Protoxide de tungstène.)

1957. Dieses Dryd ist ein braunrothes Pulver, erscheint aber auch zuweilen in braunen oder röthlichen metallisch glänzenden Schüppchen. An der Luft erhitzt brennt es wie Zunder und verwandelt sich in Wolframsäure. Wurde es auf nassem Wege dargestellt, so ist es kupferroth und giebt mit Natron eine schöne goldfarbige Verbindung. Es enthält 1 At. Wolfram = 1207,6 und 2 At. Sauerstoff = 200 oder in 100 Thl. 85,54 W. und 14,46 S.

Erhitzt man ein Gemenge von wolframsaurem Kali und Salmiak, so wird die Säure durch den Wasserstoff des Ammoniaks zu Dryd reduziert, welches sich leicht absondert, wenn man die Masse mit Wasser behandelt. Wöhler schmelzt

zu dem Ende 1 Thl. pulverisirten Wolfram mit 2 Thl. kohlensaurem Kali, löst den Rückstand in Wasser auf und fügt 1 ½ Th. Salmiak hinzu. Die Auflösung wird nun zur Trockne abgedampft und die trockne Salzmasse in einem heftigen Tiegel so lange geglüht bis das Ammoniaksalz gänzlich zerfällt oder verflüchtigt ist. Löst man die geschmolzene Masse in warmem Wasser auf, so setzt sich das Wolframoryd als ein schweres schwarzes Pulver zu Boden. Man kocht es nun mit einer schwachen Kalialösung, um einen kleinen Antheil von wenig löslichem, saurem wolframsaurem Kali wegzuschaffen und süßt zuletzt das Dryd durch reines Wasser gehörig aus. Will man daraus wieder Wolframsäure bereiten, so erhitzt man das Dryd nur in einem offenen Tiegel; es entzündet sich bald und brennt sehr lebhaft, indem es sich in ein gelbes Pulver umwandelt.

Man erhält das Wolframoryd auch, indem man Wasserstoff über erhitzte Wolframsäure strömen läßt und die Operation beendigt, wenn die Rothglut eintritt. Die Säure wird anfangs blau und es bildet sich wolframsaures Wolframoryd, welches später in braunes Dryd sich verwandelt, und bei weiter fortgesetzter Behandlung selbst in Metall übergeht. Die Operation ist deshalb sehr schwer zu regeln. Glüht man Wolframsäure eine Zeit lang in einem Tiegel, so erhält man auch Wolframoryd; die Reduktion geschieht hier ohne Zweifel durch Kohlenwasserstoff. Die Säure muß hierzu sehr rein

amsaures Natron und glüht es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, so bemerkt man keine Einwirkung. Stellt man aber diesen Versuch mit saurem wolframsaurem Natron an, so wird das Salz auf seiner Oberfläche bald kupferroth metallisch glänzend, und diese Umwandlung setzt sich allmählig durch die ganze Masse fort. Beim Erkalten geht die Farbe in Goldgelb über. Wird das Produkt mit Wasser behandelt, so löst sich das neutrale wolframsaure Natron auf und läßt ein schweres krystallinisches Pulver zurück, was goldähnlich glänzt. Kocht man die Masse mit Wasser, so ist sich dadurch nicht alles wolframsaure Natron abscheiden. Man digerirt daher, um das anhängende Salz zu zersetzen, das rückständige Pulver mit concentrirter Salzsäure. Der Rückstand wird dann mit einer Alkalilösung gekocht, um die Wolframsäure wegzuschaffen und zuletzt mit Wasser ausgewaschen. Nur durch Beobachtung dieser Vorschriften kann man diese Verbindung ganz rein erhalten.

Sie ist gelb, metallähnlich und in Würfeln krystallisirt, je um so größer ausfallen, je langsamer die Operation vor sich geht. In der reducirten Salzmasse finden sich zuweilen Räume, welche mit kleinen stark glänzenden Würfeln ausgefüllt sind. Wenig chemische Präparate können sich mit dieser Verbindung in Absicht auf Glanz und Schönheit messen. Wird sie als feines Pulver im Wasser aufgeschlämmt, so ist sie, bei durchgehendem Sonnenlichte gesehen, grün durchscheinend wie Goldblättchen. Sie wird durch keine Säure, selbst durch Königswasser nicht zersetzt. Nur die concentrirte Aufsäure allein löst sie auf. Die Alkalien wirken nicht auf sie ein. An der Luft erhitzt verändert sie ihre Farbe, wird weich, schmilzt und verwandelt sich zum Theil in wolframsaures Natron. Nie gelingt es aber die ganze Masse in dieses Salz zu verwandeln, selbst wenn man im Sauerstoffgas operirt.

Das trockne und reine Chlor verwandelt diese Verbindung in Chlornatrum, Chlornatrium, Wolframsäure und Wolframoryd. Auf ähnliche Weise wirkt der Schwefel. Diese Verbindung enthält 4 At. Wolframoryd 87,31 und 12 At. Natron 12,19.

Wolframsäure oder Scheelsäure. (Acid tungstique.)

1959. Sie entspricht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung der Polybänsäure. Rein ist sie hellgelb, geschmacklos und unauflöslich; als Hydrat ist sie sehr fein im Wasser zertheilt und geht selbst durch die Filter, vorzüglich wenn sie aus wolframsaurem Ammoniak gefällt wird. Diese Säure ist unschmelzbar, an der Luft unveränderlich und reagirt nicht auf die blauen Pflanzenfarben; sie wiegt 6,16. Durch Wärme und Licht scheint sie in grünliches oder bläuliches Dryd reducirt zu werden. Sie vereinigt sich mit starken Säuren und bildet damit unlösliche blaßgelbe Verbindungen; auch mit Ammoniak verbindet sie sich, wenn sie vorher nicht geglüht worden ist.

Mit Borax vor dem Löthrohr geschmolzen giebt sie ein gelbes oder röthliches Glas, je nach der angewandten Menge. Mit Phosphorsalz verhält sie sich ebenso in der äußern Flamme, in der innern aber färbt sie dasselbe schön blau gleich dem Kobalt, wenn sie nämlich rein ist. Geglüht wird sie von Säuren nicht mehr angegriffen, und löst sich auch in Alkalien auf. Mit den Basen kann sie nur durch Rothglühen verbunden werden. Diese Säure besteht aus 1 At. Wolfram = 1207,7 und 3 At. Sauerstoff = 300 und in 100 Lth. aus 80,09 W. und 19,91 S.

des Pulver angeschlossen, welches man wohl auswäscht und glüht. Am besten ist es immer, sich des Ammoniak zur Auflösung der unreinen Wolframsäure zu bedienen, und nachher das Salz durch Salpetersäure zu zersetzen. Man erhält so ein sehr reines Produkt. Berzelius wendet statt des Ammoniak schwefelwasserstoffsaures Ammoniak im Ueberschuß an. Man erhält dann Schwefelnolfram, welches sich in schwefelwasserstoffsaurem Alkali auflöst. Zersetzt man dieses wieder durch Salpetersäure, so erhält man Schwefelnolfram als Niederschlag, der sich durch Rösten in Wolframsäure verwandelt. *)

Chlornolfram. (Chlorure de tungstène.)

1961. Wolframchlorid. (Perchlorure de tungstène). Wöhler erhielt es fast ganz rein, indem er das schwarze Oxyd in Chlor erhitzte; es bildet sich zugleich auch Wolframsäure. Man erhält dieses Chlorid in gelblich weißen Blättchen sublimirt, welche sich an der Luft in Wolframsäure und Salzsäure verwandeln. Im Wasser erfolgt diese Umbildung noch schneller, indem sich sehr reine Wolframsäure zu Boden setzt. Diese Verbindung ist schon in niedriger Temperatur flüchtig, ohne aber zuvor zu schmelzen. Sie besteht aus 6 At. Chlor und 1 At. Wolfram und in 100 Thl. aus 52,3 Ch. und 47,7 W.

1962. Wolframchlorür. Es bildet sich, wenn man Wolframmetall in Chlor erhitzt. Das Metall fängt Feuer und verwandelt sich gänzlich in zinnoberrothes Chlorür. Es schmilzt leicht, kocht bald und verflüchtigt sich dann. Die Dämpfe sind viel dunkler roth als die der salpetrichtigen Säure. Dieses Chlorür zersetzt das Wasser und bildet blaues Oxyd und Salzsäure. In Kalisolution löst es sich unter Wasserstoffentbindung auf und bildet damit wolframsaures Kali und Chlorkalium. Auch mit Ammoniak entbindet es Wasserstoffgas; es entsteht eine gelbe Auflösung, welche sich beim langsamen Erhitzen entfärbt und braunes Wolframoxyd absetzt. Dieses Chlorür ist ähnlich dem Oxyd zusammengesetzt

*) Die Wolframsäure wird nicht technisch angewendet; wäre sie wohlfeil, so könnte sie in der Malerei benutzt werden. A. u. E.

und enthält 4 At. Chlor und 1 At. Wolfram oder in 100 Thl. 42,4 Ch. und 57,6 W.

1965. **Rothes Chlormolfram.** Es bildet sich gewöhnlich mit dem Chlorid, allein nur in sehr geringer Menge. In langen durchscheinenden rothen Krystallen anstehend, ist es das schönste unter den Chloriden. Es ist sehr leicht schmelzbar und flüchtiger als die beiden andern Chloride. In der Luft verwandelt es sich in Wolframsäure, ebenso im Wasser unter Zischen gleich dem Ätzalk.

Doppel-Schwefelwolfram. (Sulfure de tungstène.)

1964. Dieses Sulphurid entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Dryd. Es entsteht, wenn man die Wolframsäure mit dem sechsfachen Gewichte Zinnober erhitzt; das graulich-schwarze Pulver nimmt unter dem Polirstahl Metallglanz an. Durch Erhitzen wird es nicht zersetzt, durch Rösten an der Luft aber verwandelt es sich in Wolframsäure und schweflichte Säure. Es besteht aus 1 At. Wolfram und 2 At. Schwefel oder in 100 Thl. aus 74,89 W. und 25,11 S.

Es bildet sich diese Verbindung auch, wenn man Wolframsäure in Schwefeldämpfen oder in Schwefelwasserstoffgas weißglüht.

uliche Verbindungen (die von Berzelius entdeckten Schwefelsalze). Es besteht aus 1 At. Wolfram und 3 At. Schwefel.

Wolframsaure Salze. (Tungstates.)

1966. Das wolframsaure Kali, Natron und Ammoniak ist löslich; alle übrigen wolframsauren Salze sind dagegen unauflöslich. Diese Salze sind schmelzbar, wenn sie Feuer nicht zersezt werden. Die wolframsauren Alkalien sind wenig gefärbt oder nur gelblich; die übrigen wolframsauren Salze haben verschiedene Farben. Durch starke Säuren werden sie zersezt; selbst die Molybdänsäure und mehrere Pflanzensäuren zersezzen dieselben. Oft besteht der erste Niederschlag aus viel Wolframsäure, etwas von der angewandten Säure und der Basis des wolframsauren Salzes; zuweilen enthält der Niederschlag nur beide Säuren.

Die Phosphorsäure ist die einzige, welche mit wolframsauren Salzen keinen Niederschlag giebt, weil sie damit ein solches Doppelsalz bildet.

Kocht man die wolframsauren Salze mit starken Säuren, so werden jene vollkommen zersezt und die Wolframsäure rein ausgeschieden.

Die wolframsauren Salze der vier letzten Abtheilungen sind meistens schmelzbar und geben, durch Kohle reduzirt, höhnlich Legirungen.

Die wolframsauren Alkalien reagiren alkalisch. Sind neutral, so werden sie durch Wasserstoff nicht verändert.

Das Zinnchlorür, das Zink und das Eisen schlagen die wolframsauren Salze blau nieder. Die schwefelwasserstoffsauren Salze trüben diese nicht, wenigstens wenn man eine Säure zugeibt. Der Niederschlag ist Dreifachschwefelwolfram. Das Cyaneisenkalium fället diese Salze in Hinzufügen einer Säure braun. Der Niederschlag ist unlöslich.

1967. Wolframsaures Kali. (Tungstate de potasse.) Es ist zerfließlich, unkrystallisirbar und im Wasser sehr löslich. Der Geschmack desselben ist metallisch und bitter. Vom Wasserstoff wird es in der Rothglut nur ver-

ändert, wenn es überschüssige Säure enthält, welche dann zu Metall reducirt wird.

1968. Wolframsaures Natron. (Tungstate de soude.) Es löst sich in 4 Thl. kalten und 2 Thl. warmen Wassers auf und krystallisirt beim Erkalten aus seinen Auflösungen in sechsseitigen Tafeln. Das doppelt wolframsaure Natron verwandelt sich, in der Hitze mit Wasserstoff behandelt, in neutrales Salz und in eine Verbindung von Wolframoryd und Natron.

1969. Wolframsaurer Kalk. (Tungstate de chaux.) Durch doppelte Wahlverwandtschaft bereitet, erscheint es als ein körniges Pulver. Er findet sich auch in der Natur als Tungstein, in welchem Scheele zuerst die Wolframsäure auffand. Dieser ist gelblich weiß, fettglänzend und krystallisirt in regulären Octaedern. Spez. Gew. 5,8—6. Die Säure desselben enthält dreimal mehr Sauerstoff als die Basis. Man kann ihn entweder durch kohlensaure Alkalien zerlegen oder noch besser auf folgende Weise.

Das Mineral wird pulverisirt und einige Zeit lang mit Salpetersäure gekocht. Man verdünnt nun mit Wasser und wäscht den Niederschlag gehörig aus, um den salpetersauren Kalk wegzuschaffen. Hierauf gießt man Ammoniak auf den Rückstand, welches sich mit der Wolframsäure verbindet. Wiederholt man die ganze Operation mit dem nicht ange-

Salz, welches in vierseitigen Säulen krystallisirt; Im Wasser ist es etwas auflöslich.

Wolfram oder wolframsaures Eisen und Mangan.

1971. Dieses Doppelsalz kommt mit dem Tungstein und gewöhnlich auch von Schwefelmolybdän begleitet im Urgebirge mit den Zinnminern vor. Man findet es in Sachsen, Schweden, Böhmen, Cornwallis und Spanien, so wie endlich auch in Frankreich in der Nähe von Limoges. Es ist schwärzlich braun, schwach metallisch glänzend und wiegt 7,0 bis 7,8. Es giebt davon einige Varietäten, von denen die gewöhnlichste nach Berzelius enthält:

Wolframsäure . . .	74,3
Eisenoxydul . . .	18,3
Manganoxydul . . .	6,2
Kieselerde . . .	1,2
	<hr/> 100,0

Das Wolfram von Limoges enthält dieselbe Menge Säure, aber gleiche Gewichte von Eisen- und Manganoxydul.

Wolframsaures Blei. (Tungstate de plomb.)

1972. Es findet sich in der Natur ein wolframsaures Blei, welches wie das molybdänsaure Blei krystallisirt, da beide Säuren isomorph sind.

Wolframsaures Wolfram oder wolframige Säure. (Acide tungsteux.)

1973. Es ist dieß das blaue Produkt, welches man immer erhält, wenn man Wolframsäure mit reduzierenden Körpern zusammenbringt. Es bildet sich dann, ehe die Säure ganz in Oxyd reducirt wird, stets wolframsaures Wolframoxyd. Diese Verbindung entsteht auch, wenn man Wolframoxyd mit oxydirenden Körpern zusammenbringt, denn ehe dieses vollständig in Wolframsäure verwandelt ist, erscheint diese intermediäre Verbindung. Sie ist blau und verwandelt sich, an der Luft erhitzt, schnell in Wolframsäure.

Mit Basen in Berührung verwandelt sie sich in wolframsaure Salze.

...Analyse wolframhaltiger Körper.

1974. Das Wolfram wird als Wolframsäure quantitativ bestimmt, allein es ist dieß eine unvollkommene Methode, weil diese immer in Säuren etwas auflöslich ist. Hierzu kommt noch, daß die mit einem Alkali verbundene Wolframsäure nur äußerst schwierig vollständig davon geschieden werden kann. In fast allen Fällen gründet sich jedoch die Bestimmung des Wolframs auf die Unlöslichkeit der Säure in den Säuren und auf ihre Löslichkeit in Ammoniak.

Am sichersten wäre es, bei Analysen immer wolframsaures Ammoniak zu bilden und dieses dann an freier Luft abzubampfen und zu glühen, wodurch man Wolframsäure als wägbaren Rückstand erhielte.

Capitel X.

Molybdän. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

1975. Das Molybdän wurde von Scheele im Schwefelmolybdän im Jahre 1778 entdeckt. Man erhält es nie als geschmolzenes Metallkorn, sondern nur als körnige poröse Masse, welche dem Platinschwamm sehr ähnlich ist, aber dunkler erscheint. Die Körner sind deutlich krystallinisch und zuweilen selbst silberweiß. Aus Dryd reducirt hat das Metall wenig Glanz, erhält solchen aber leicht durch Reiben. Es wiegt 8,6. An der Luft verändert es sich nach einiger Zeit, allein die Drydation findet nur auf der Oberfläche statt. Durch Glühen an der Luft verwandelt es sich in braunes Dryd, dann in blaue molybdänige Säure und zuletzt in weiße Molybdänsäure. Diese Drydation ist jedoch nur oberflächlich. Zuweilen entzündet sich das Metall sogar bei der Drydation. Das Molybdän zersetzt das Wasser nicht.

Die Salpetersäure verwandelt es in Molybdänsäure. Die concentrirte Schwefelsäure geht in schweflichte Säure über und der freiwerdende Sauerstoff tritt an das Molybdän, um damit Dryd und molybdänige Säure zu bilden. Salzsäure und Phosphorsäure wirken nicht auf dieses Metall ein. Die Arsensäure erzeugt, in der Hitze damit in Berührung gebracht, arsenichte und molybdänichte Säure.

Alkalische Auflösungen wirken äußerst schwach auf das Molybdän, dagegen oxydiren die Alkalien dasselbe auf trockenem Wege und es bilden sich molybdänsaure Salze. Sehr heftig wirkt der Salpeter darauf ein.

Fast alle Metalle können sich mit dem Molybdän verbinden und werden dadurch härter und schwerer schmelzbar;

geringe Mengen verändern deren Farbe und Dehnbarkeit nur unbedeutend.

Man stellt das Molybdän durch Reduction der Säure mittelst Kohle dar. Diese Operation erfordert, wenn das reduzirte Metall nur zusammenbacken soll, schon eine sehr hohe Temperatur. Es ereignet sich dabei leicht der Umstand, daß ein Theil Säure sich verflüchtigt, ehe die Reduction erfolgt.

Molybdänorydul. (Protoxide de molybdène.)

1976. Es ist dunkelbraun, wenig untersucht und sehr unbeständig. Man erhält es durch Glühen der Molybdänsäure mit einer bestimmten Menge Kohle. In feuchter Luft wird es blau und geht in molybdänige Säure über; es enthält 1 At. Molybdän = 596,8 und 1 At. Sauerstoff = 100 oder in 100 Thl. 85,9 M. und 14,1 S.

Das Hydrat desselben erhält man durch Fällung eines Drydsalzes mittelst Ammoniak. Es ist dunkelbraun, und getrocknet schwarz. Dieses Hydrat entsteht auch immer, wenn man die Molybdänsäure mit einem derjenigen Metalle zusammenbringt, welche das Wasser zersetzen; hierher gehört z. B. das Zink, welches jedoch das Dryd nicht rein, sondern mit Zinkoryd gemengt niederschlägt. Durch Ammoniak läßt sich dieses wieder davon trennen. Will man es sehr rein

Molybdänoryd. (Deutoxide de molybdène.)

1977. Das Zink verwandelt die Molybdänsäure in Oxydul, dagegen das Kupfer reducirt sie in Oxyd. Man kocht zu dem Ende Molybdänsäure, Salzsäure und Kupfer zusammen; die erstere verschwindet und die Flüssigkeit wird bleigroth; sie enthält nun Kupferchlorid und Chlormolybdänoxyd, welches seiner Zusammensetzung nach dem Molybdänoryd entspricht. Durch überschüssig zugesetztes Ammoniak fällt Molybdänoryd daraus gefällt und das Kupferoryd bleibt aufgelöst. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht, dem man etwas Ammoniak zufügt.

Das Molybdänorydhydrat gleicht dem Eisenorydhydrat, der Luft färbt es sich grün und wird molybdänige Säure. Es ist im Wasser etwas auflöslich und färbt es dann gelb; enthält das Wasser Salz, so ist es nicht mehr darin auflöslich. Es röthet das Lakmuspigment, verhält sich übrigens aber durchaus nicht wie eine Säure. In kautischen Alkalien löst es sich nicht auf; dagegen ist es in den kohlensauren und besonders in den doppeltkohlensauren Alkalien auflöslich.

Im luftleeren Raum erhitzt, verliert es sein Wasser und dann nicht mehr in diesem auflöslich. Es erscheint dann schwarzbraun. Um es in diesem Zustand zu erhalten, kocht man ein Gemenge von molybdänisaurem Natron und Ammoniak bis zum Rothglühen. Man wäscht dann den Rückstand mit alkalisirtem Wasser aus, um den noch vorhandenen theil von nicht reducirter Molybdänsäure zu entfernen, und erhält so ein röthlich braunes Oxyd in krystallinischen Stücken, welches 1 At. Molybdän und 2 At. Sauerstoff enthält und in 100 Thl. aus 75 M. und 25 S. besteht.

Molybdänige Säure. (Acide molybdeux).

1978. Sie ist blau, in reinem Wasser auflöslich, nicht aber in einer Salmiakauflösung. An der Luft absorbiert sie Sauerstoff und verwandelt sich in Molybdänsäure. Durch Salpetersäure, Chlor und Königswasser verwandelt sie sich ebenfalls in Molybdänsäure. Die molybdänige Säure kann auch als molybdänisaures Molybdänorydul betrachtet werden.

Man bereitet die molybdänige Säure: 1.) durch Reduction der Molybdänsäure mittelst Kohle bei niedriger Temperatur, oder noch besser, indem man bestimmte Mengen Kohle anwendet; 2.) wenn man eine Zeit lang im Wasser Gemenge von vier Theilen Molybdänsäure und drei Theilen Molybdänoryd zusammenreibt; 3.) wenn man einen Strom Wasserstoff über rothglühende Molybdänsäure leitet. Das Produkt ist schön blau.

Die Molybdänsäure geht leicht in molybdänige Säure über und umgekehrt diese in jene. Gießt man in eine Auflösung irgend eines molybdänsauren Salzes einen Körper, der eine starke Anziehung zum Sauerstoff besitzt, so entsteht eine blaue Färbung und die Molybdänsäure wird in molybdänige Säure verwandelt. Am besten gelingt dies, wenn man das molybdänsaure Salz mit Zinnchlorür oder mit einer Zinnplatte und Salzsäure in Berührung bringt. Der erhaltene Niederschlag ist dann wahrscheinlich molybdänsaures Zinnoryd gemengt mit molybdänsaurem Molybdänoryd. *)

Molybdänsäure. (Acide molybdique.)

1779. Ist sie auf nassem Wege bereitet, so erscheint sie weiß und wird in der Hitze gelb. Auf trockenem Wege erhält man sie in gelblichen Schuppen; sie ist schmelzbar und krystallisiert beim Erkalten. In verschlossenen Gefäßen sal-

miert sie schmelzig, dagegen vermandelt sie sich in offenen

stark anziehen, wie Eisen, Zink und Zinn färben sie blau, indem sie dieselbe unter Mitwirkung von Säuren in molybdänige Säure umwandeln. Auf gleiche Weise wirken das schwefelsaure Eisenorydul und das Zinnchlorür. Auch die concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure und färben sie in der Hitze blau. Auf gleiche Weise wirkt der Wasserstoff. Der Schwefelwasserstoff färbt sie anfangs auch blau, dann aber bildet sich ein Niederschlag von Schwefel. Diese Säure enthält

1 At. Molybdän . .	596,8	. 66,6
3 At. Sauerstoff . .	300,0	. 33,4
	<u>896,7</u>	<u>100,0</u>

1980. Man bereitet die Molybdänsäure aus dem natürlichen Schwefelmolybdän, indem man es pulverisirt und an der Luft bis zur beginnenden Rothglut röstet, bis endlich bei dieser Temperatur sich keine schweflichte Säure weiter verflüchtigt und bis das schwarzgraue Pulver gelblich weiß geworden. Um diese Röstung zu beschleunigen, kann man gegen das Ende von Zeit zu Zeit etwas Quecksilberoryd in den Tiegel werfen; man glüht dann diesen dunkelroth, um die Schwefelsäure zu verflüchtigen, die sich hätte bilden können; dieses Glühen darf aber nicht zu lange fortgesetzt werden, weil die Molybdänsäure flüchtig ist. Um die Verflüchtigung der Schwefelsäure zu beschleunigen, giebt man etwas kohlensaures Ammoniak in den Tiegel. Behielte die Säure eine blaue Färbung, so müßte man sie aufs Neue mit etwas Quecksilberoryd erhitzen, wodurch sie dann vollkommen weiß wird. Ist das angewandte Schwefelmolybdän rein gewesen, so erhält man auch reine Molybdänsäure; gewöhnlich aber ist jenes mit Bergart gemengt. In diesem Falle behandelt man den Rückstand mit wäßrigem Ammoniak, welches die Säure aufnimmt. Das erzeugte Salz kann nachher durch gelindes Erhitzen im offenen Tiegel zersetzt werden.

Die Molybdänsäure kann auch dargestellt werden, indem man das geröstete Schwefelmolybdän mit kochender Salpetersäure behandelt, bis die Masse ganz weiß erscheint. Man hat dann in der Auflösung: Salpetersäure, Schwefelsäure und Molybdänsäure. Der Rückstand, welcher fast ganz aus

Molybdänsäure besteht, wird mit etwas Wasser ausgefüßt, welches man zur Auflösung giebt; die Molybdänsäure wird nun von der Bergart auf die oben beschriebene Weise getrennt. Die saure Flüssigkeit liefert durch Abdampfen noch einen zweiten Antheil Molybdänsäure.

Chlormolybdän. (Chlorures de molybdène.)

1981. Es giebt drei Verbindungen des Molybdäns mit Chlor, welche den drei Oxydationsstufen dieses Metalls entsprechen. Das Einfach-Chlormolybdän ist dunkelblau, leicht auflöslich und wird durch Zusammenbringen von Salzsäure und Oxydulhydrat erhalten. Das wasserfreie Doppel-Chlormolybdän entsteht, wenn man trocknes Chlor über erhitztes Molybdänmetall leitet. Es erglüht anfangs, dann bilden sich dunkelrothe Dämpfe, welche sich in schwarzen metallisch glänzenden, jodähnlichen Krystallen verdichten. An der Luft zerfließt dieses Chlormolybdän und wird blau, grün, roth und endlich gelb. Im Wasser löst es sich auf, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

In einem mit Luft erfüllten Gefäße absorhirt es Sauerstoff und überzieht sich mit weißem Dreifach-Chlormolybdän. Löst man dieses im Wasser auf, so verwandelt es sich in Molybdänsäure und Salzsäure.

Das Doppelt-Chlormolybdän verbindet sich mit Kalium, aber nicht mit Chlorkalium und Chlornatrium.

th färben. Fluorkalium, Fluornatrium und fluorwasserstoffures Ammoniak u. a. m., bilden damit Doppelfluorverbindungen.

Dreifach-Fluormolybdän. (Trifluorure de molybdène.)

1984. Es bildet sich, wenn man Fluorwasserstoffsäure auf Molybdänsäure einwirken läßt. Die erhaltene Auflösung riecht sauer und widrig metallisch. Durch Abdampfen liefert sie eine gelbe, syrupartige Masse, welche nicht krystallisirbar ist.

Doppelt-Schwefelmolybdän. (Bi-Sulfure de molybdène.)

1985. Es ist bleigrau, fast immer unkrystallisirt, hat aber ein blättriges Gefüge und ist dem Graphit sehr ähnlich. Vor dem Löthrohr entwickelt es schweflichte Säure und hinterläßt auf der Kohle einen weißen Rückstand, der Molybdänsäure ist. Mit Soda erhält man ein rothes Korn von Doppelsulphurid.

Die Salpetersäure verwandelt es in Schwefelsäure und Molybdänsäure, das Königswasser aber in Chlormolybdän und Schwefelsäure. Es besteht aus 1 At. Molybdän und 2 At. Schwefel und enthält in 100 Thl. 60 W. und 40 S. Man findet es in der Natur als Molybdän oder Molybdänblanz. Scheele stellte es auch künstlich dar, indem er Molybdänsäure mit Schwefel erhitzte.

Dreifach-Schwefelmolybdän. (Trisulfure de molybdène.)

1986. Es entspricht der Molybdänsäure, indem es 3 At. Schwefel enthält. Es löst sich in den einfachen Schwefelalkalimetallen auf, ist schwärzlich braun und zerfällt bei der Hitze in Doppelt-Schwefelmolybdän und Schwefel. Um es zu bereiten, leitet man einen Strom Schwefelwasserstoff über molybdänsaures Kali. Es bildet sich ein Doppelsulphurid von Molybdän und Kalium, aus welchem man durch einen Säurezusatz dieses Schwefelmolybdän fällen kann.

Man digerirt es eine Zeit lang mit überschüssiger Säure, filtrirt und süßt es wohl aus.

Es verbindet sich leicht mit den einfachen Schwefelalkalimetallen, indem es sich gegen diese wie eine Säure verhält und damit auflösliche, rothe, krystallisirbare Verbindungen bildet.

Molybdänsalze.

1987. Drybulsalze. Sie sind schwarz oder purpurroth und schmecken zusammenziehend nicht metallisch. Sie verändern sich nicht so leicht als die Drybsalze.

Kali und Natron oder deren kohlensaure Salze fällen daraus das Drydul als Hydrat, welches sich im Überschusse des Fällungsmittels nicht wieder auflöst. Dagegen ist der Niederschlag in kohlensaurem Ammoniak auflöslich.

Das schwefelsaure Molybdänorydul ist schwarz und nicht krystallisirbar. Das salpetersaure Salz ist schwärzlich purpurroth und verwandelt sich leicht in Molybdänsäure.

Das borsaure, essigsaure, bernsteinsaure, oralsaure und weinsteinsaure Molybdänorydul ist unauflöslich. Dagegen ist das Doppelsalz von oralsaurem Kali und Molybdänorydul auflöslich. Durch Cyaneisenkalium werden die Molybdänorybulsalze gefällt, allein der Niederschlag ist in Ammoniak auflöslich, sowie auch in einem Überschusse des Fällungsmittels selbst.

Das borsaure Salz ist rostfarbig, im Wasser unauflöslich, löst sich aber in der Borsäure auf. Das phosphorsaure ist flockig, hellroth, etwas auflöslich im Wasser und leichtlöslich in einem Säureüberschuß.

Das arseniksaure Salz ist im Wasser wenig löslich, leicht auflöslich in einem Überschusse der Säure; die Auflösung wird leicht blau beim Abdampfen. In Ammoniak löst es sich auf und liefert eine sehr beständige, rothe Flüssigkeit.

Das neutrale und saure chromsaure Salz ist gelb und unlöslich. Durch Ammoniak wird aus den Auflösungen beider ein flockiges basisch chromsaures Salz gefällt.

Das wolframsaure Molybdän ist löslich und färbt das Wasser dunkel purpurroth; durch eine concentrirte Salmiakauflösung wird es daraus niedergeschlagen. Mit Alkohol von 0,80 spez. Gew. kann es ausgesüßt werden, weil es davon nicht aufgelöst wird. Das Ammoniak fället nach einiger Zeit ein weißes Pulver, welches wolframsaures Molybdänoryd-Ammoniak ist. Das wolframsaure Molybdänoryd verwandelt sich an der Luft allmählig in Wolframsäure und Molybdänsaure.

Das oralsaure und weinsteinsaure Molybdänoryd ist unlöslich; dagegen lösen sich das essigsäure und bernsteinsaure Oxyd nur in einem Überschusse ihrer Säure auf.

Molybdänsaure Salze. (Molybdates).

1989. In den neutralen molybdänsauren Salzen enthält die Säure dreimal so viel Sauerstoff als die Basis. Die sauren Salze enthalten gewöhnlich noch einmal so viel Säure als die neutralen.

Der Wasserstoff reduziert wahrscheinlich alle molybdänsauren Salze der vier letzten Abtheilungen. Auf das neutrale molybdänsaure Kali und Natron wirkt er nicht, reduziert aber den Säureüberschuß der sauren Salze.

Der Schwefel zersetzt sowohl die Säure als die Basis der molybdänsauren Salze, bildet schweflichte Säure und weiße Sulphuride, welche sich oft mit einander verbinden.

Der Schwefelwasserstoff wirkt ebenso auf molybdänsaure Alkalien. Diese sind farblos und im Wasser löslich. Die

übrigen molybdänsauren Salze sind im Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht in starken Säuren auf. Der Schwefelwasserstoff und die schwefelwasserstoffsauren Salze trüben diese Auflösungen nicht; giebt man aber eine Säure hinzu, so entsteht ein kastanienbrauner Niederschlag. Unter gleichen Umständen erzeugt man darin durch Cyaneisenkalium einen röthlich braunen Niederschlag. Durch Säure werden die molybdänsauren Salze gewöhnlich weiß gefällt. Der Niederschlag löst sich in einem Ueberschuß der Säure wieder auf, ausgenommen, wenn man Salpetersäure angewendet hat.

Fast alle Metalle der dritten und vierten Abtheilung können unter Mitwirkung von Säuren die Säure der molybdänsauren Salze in molybdänige Säure reduciren. Die sehr leicht oxydirbaren reduciren sie sogar in Molybdänoryd; endlich verwandelt das Zink und wahrscheinlich alle Metalle, welche das Wasser unter Einfluß der Säuren zersetzen, diese Säure in Drydul. Diese Salze sind bis jetzt noch wenig untersucht. Die unauflöslichen stellt man durch doppelte Wahlverwandtschaft dar; die molybdänsauren Alkalien aber durch direkte Vereinigung der Bestandtheile.

1990. Das molybdänsaure Natron und Kali sind im warmen Wasser auflöslicher als im kalten. Sie krystallisiren leicht und schmelzen im Feuer, ohne jedoch zersezt zu werden.

Analyse molybdänhaltiger Körper.

1991. Das Molybdän wird entweder als Molybdänsäure, als molybdänsaurer Baryt oder Blei und als Schwefelmolybdän quantitativ bestimmt. Fällt man die Molybdänsäure durch ein Barytsalz, so muß die Auflösung etwas Ammoniak enthalten. Scharf läßt es sich nicht bestimmen, weil sowohl das molybdänsaure Baryt- als Bleisalz etwas auflöslich ist. Man kann auch die Flüssigkeit sauer machen und durch ein schwefelwasserstoffsaures Salz fällen.

Das Molybdän findet sich in zwei ziemlich seltenen Mineralien, dem Schwefelmolybdän und molybdänsauren Blei und zwar stets nur im Urgebirge.

Bei der Analyse des Schwefelmolybdäns befolgt man die von Bucholz angegebene Methode: man schafft zuerst das Eisen durch Salzsäure weg, behandelt dann das Sulphurid durch Salpetersäure oder Königswasser, wodurch ein Gemenge von Schwefelsäure und Molybdänsäure erhalten wird. In die sehr saure Auflösung gießt man nun Chlorbarium und erhält so schwefelsauren Baryt, aus welchem man den im Mineral enthaltenen Schwefel bestimmen kann. Der nach der Fällung in der Auflösung noch vorhandene Baryt wird durch Schwefelsäure abgeschieden. Man raucht nun die Flüssigkeit zur Trockne ab, glüht den Rückstand im verschlossenen Tiegel roth und erhält so reine Molybdänsäure.

Das molybdänsaure Blei wird zuerst mit schwacher Salpetersäure behandelt, welche das häufig damit vorkommende Eisen und den kohlen sauren Kalk auflöst. Das gereinigte Salz wird nun pulverisirt und mit Salzsäure digerirt, welche das Blei und die Molybdänsäure auflöst und gewöhnlich einen Kieselrückstand hinterläßt. In die filtrirte und mit Wasser verdünnte Auflösung giebt man schwefelwasserstoffsaures Ammoniak im Ueberschusse. Es fällt Schwefelblei nieder und Schwefelmolybdän bleibt aufgelöst. Man filtrirt nun und kocht die durchgelaufene Flüssigkeit mit überschüssiger Salpetersäure; man raucht dann zur Trockne ab und glüht den Rückstand roth, der nunmehr Molybdänsäure ist.

Capitel XI.

Tantal oder Columbium. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

1792. Dieses Metall wurde im Jahre 1801 von Hatchett in einem amerikanischen und fast zugleich auch von Ekeberg in einem schwedischen Mineral entdeckt. Man erhält es als schwammige, wenig glänzende Masse, die jedoch durch Reiben ziemlich stark glänzend wird. Dieses seltene und noch nicht genau gekannte Mineral steht dem Zinn und Titan sehr nahe. Es bildet wie diese eine schwache Säure.

Es giebt mehrere tantalhaltige Mineralien, die aber sehr selten sind. Die bekanntesten sind der in Schweden vorkommende Yttrø-Tantalit und der Tantalit, welcher sich in Finnland, in Finbo bei Falun, in Bodenmais (Baiern) und in Haddam und New-London (Nordamerika) findet.

1793. Das Tantal wird nach Berzelius aus der Tantalsäure dargestellt, indem man das Fluortantalkalium durch Kalium zersetzt. Dieses Doppelfluorid bereitet man, indem man zuvor Tantalsäure in Fluorwasserstoffsäure auflöst. Man sättigt diese Verbindung in der Wärme durch Kali, und erhält dann beim Erkalten aus der Auflösung das Doppelfluorid in krystallinischen Schuppen. Man trocknet diese Krystalle und glüht sie bis sie fließen.

Wird die geschmolzene Masse mit Kalium behandelt, so zersetzt sie sich unter Erglühen und liefert Fluorkalium und Tantal. Bringt man nun den Rückstand in Wasser, so verbindet sich etwas Wasserstoffgas und es setzt sich ein schwarzes Pulver daraus ab, welches Tantal ist. Getrocknet nimmt es unter dem Polirstahl Metallglanz an und erscheint dann eisengrau. Die Elektrizität leitet es schlecht.

An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; in der Rothglühhitze aber brennt es gleich der

Kohle mit Flamme und es erzeugt sich dann reine Tantalsäure. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird es nicht angegriffen, und selbst das Königswasser reagirt nur schwierig darauf. In Fluorwasserstoffsäure ist es unter Wasserstoffentwicklung auflöslich. Vom Chlor und Schwefel wird es angegriffen. Die Alkalien und der Salpeter wirken auf trockenem Wege sehr kräftig darauf ein. Der letztere verpufft damit.

1994. Das Tantal kann mit Eisen und Wolfram legirt werden, und giebt mit dem Ersteren eine dem Roheisen ähnliche Verbindung. Glüht man tantalhaltige Mineralien mit Eisen oder Mangan im kohlengefütterten Tiegel, so bilden sich Legirungen, welche, durch Säuren behandelt, Mangan der Eisensalze, Wasserstoffgas und als Rückstand ein schwarzes Pulver liefern, welches ein Gemenge von Tantal und Kohle ist.

Chlortantal. (Chlorure de tantale.)

1995. Erhitzt man Tantal in Chlorgas, so verbrennt es Metall lebhaft und es bildet sich ein flüchtiges Chlorid, das sich als gelblich weißes Pulver verdichtet.

Schwefeltantal. (Sulfure de tantale.)

1996. Es entspricht der Tantalsäure. Man erhält es durch Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Tantalsäure. Es ist grau, blätterig und glänzend wie Graphit oder Talc. Die Salpetersäure und Salzsäure wirken nicht, das Königswasser aber leicht darauf ein. Die Flußsäure färbt sich nicht auf dasselbe, dagegen greift sie es mit Salpetersäure gemengt, leicht an. Durch Rösten an der Luft verwandelt es sich in schweflichte Säure und Tantalsäure.

Tantalsäure. (Acide tantalique.)

1997. Diese Säure ist farblos, unlöslich in allen Säuren, ausgenommen in der Flußsäure. Auf Pflanzenfarben agirt sie nicht. Sie verbindet sich mit den Alkalien und alkalischen Erden. Auf trockenem Wege wird sie von der Kohle reducirt, allein nur in Dryd. Der Schwefel reducirt sie

nicht, das Eisen aber entzieht ihr den Sauerstoff gänzlich und bildet dann eine Legirung mit dem Tantal.

Das Tantalsäurehydrat ist weiß, flockig und leicht. Es röthet die blauen Pflanzenfarben und löst sich in geringer Menge in Salzsäure auf. Auf nassem Wege verbindet es sich mit den Alkalien und dem Ammoniak. Auch in kochendem Sauerkleeßalz löst es sich auf. Es enthält 10 Proz. Wasser, welches in der Hitze fortgeht.

Gleich der Rieselerde färbt es die Flussmittel nicht. Durch kohlensaures Natron unterscheidet man beide. Die Rieselerde löst sich leicht darin auf, während sich die Tantalsäure damit verbindet, ohne davon aufgelöst zu werden. Mit Borax bildet sie ein farbloses durchscheinendes Glas, welches im Feuer leicht wieder trüb wird. Mit Phosphorsalz giebt es gleichfalls ein farbloses Glas.

Die Tantalsäure besteht aus 2 At. Tantal = 2305,75 und 3 At. Sauerstoff = 300 oder enthält in 100 Thl. 88,49 Z. und 11,51 S.

1998. Will man aus den seltenen tantalhaltigen Mineralien die Tantalsäure darstellen, so pulverisirt man dieselben und schmelzt sie mit der 5 — 6fachen Menge kohlensauren Natrons. Die geschmolzene Masse wird mit kochendem Wasser behandelt und dadurch das tantal saure Natron nebst etwas mangansaurem Natron aufgelöst. Man läßt die Auflösung an der Luft stehen, wodurch sich das Mangan allmäh-

ammen und verwandelt sich in schwarzgrauess Dryb, welches 1 Lt. Tantal und 2 Lt. Sauerstoff enthält.

Dieses Dryb findet sich in der Natur mit Eisenoryd und Manganoryd verbunden.

Tantalsaure Salze.

2000. Nur das tantalsaure Kali und Natron ist auflöslich und zwar nur in einem Überschusse der Basis. Aus diesen farblosen Auflösungen fällen starke Säuren die Tantalsäure, ohne sich mit ihr zu verbinden. Die meisten Reagenzien trüben, allein angewendet, die aufgelösten tantalsauren Alkalien nicht, giebt man aber eine Säure hinzu, so erhält man durch gelbes Cyaneisentalium einen grünen und mit Galläpfelaufguß einen schmutzig gelben Niederschlag.

Die tantalsauren Alkalien werden auf trockenem Wege, die übrigen Salze aber durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt. Auch die unlöslichen tantalsauren Salze werden durch die Säuren zersezt, und es bleibt Tantalsäure zurück.

Tantalsaures Kali krystallisirt in Vorsäure-ähnlichen Schuppen, wenn man die Auflösung konzentrirt und langsam erkalten läßt. Das tantalsaure Ammoniak ist unauflöslich, weiß und pulverig. Es zersezt die Erdsalze und die der vier ersten Abtheilungen, wenn man sie damit digerirt. Man bereitet es, wenn man Ammoniak auf hydratische Tantalsäure gießt.

Ytrotantalit.

2001. Dieses Mineral enthält verschiedene, mit einander nur gemengte oder auch chemisch verbundene Mineralien. Es findet sich in Ytterby bei Stockholm mit Gadolinit. Man unterscheidet drei Varietäten: 1.) die schwarze oder tantalsauren Kalk und Yttererde mit Wolfram gemengt; 2.) die braune, welche aus tantalsaurem Kalk und Yttererde besteht, und 3.) die gelbe Abänderung, welche tantalsaures Uran und Yttererde ist; sie enthalten im Durchschnitt 52—60 Proz. Tantalsäure.

Tantalit.

2002. Er kommt in unregelmäßigen Krystallen vor von bläulich grauer oder schwarzer Farbe, ist sehr hart und

trich seines bedeutenden Eisengehaltes nicht magnetisch. Der Baiersche enthält 75 und der von Rimito 83 Proz. Tantalssäure.

Analyse tantalhaltiger Körper.

2005. Das Tantal wird als Säure quantitativ bestimmt. Man benützt hierbei seine Unlöslichkeit in Säuren und seine Auflöslichkeit in Alkalien, wodurch man Auflösungen darstellt, welche durch Säuren zersetzt werden.

Die Analyse der tantalhaltigen Mineralien ist nicht schwierig, wenn sie nur Eisen, Yttererde und Kalk enthalten; durch die Gegenwart von Uran, Wolfram und Zinn wird sie etwas verwickelt. Zuerst glüht man das Mineral entweder mit kohlensauren oder mit ägenden firen Alkalien im Platin- oder Silber-Liegel. Für die Behandlung mit Alkalien eignen sich die letztern stets besser. Die geglühte Masse wird hierauf in Wasser aufgelöst, welches die gesäuerten Metalle aufnimmt und die nur einfach oxydirten dagegen zurückläßt. Aus der Auflösung wird dann durch eine Säure die Tantalssäure größtentheils gefällt.

Das Zinn wird vom Tantal durch mehrtägige Digestion mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak geschieden; das Zinn wird dadurch geschwefelt und löst sich auf. Auf gleiche Weise wird das Wolfram geschieden. Durch's Löthrohr erkennt man ob Zinn oder Wolfram im Rückstand ist.

Capitel XII.

Titan. Binäre Verbindungen und Salze
dieses Metalls.

2004. Die Titansäure wurde von Klaproth im Jahre 1795 entdeckt. Früher schon im Jahre 1791 wurde durch Gregor die Existenz dieses Metalls angedeutet und von ihm Menakan genannt. Man bezweifelte lange die Reduktionsfähigkeit der Titansäure und kannte das metallische Titan nur sehr wenig, bis endlich Wollaston daselbe ganz unvermuthet in englischen Eisenhohöfen zwischen Schlacken in kleinen Würfeln fand. *) Diese Krystalle sind sehr glänzend und ihre Farbe steht zwischen Kupferroth und Messinggelb. Sie rühen den Quarz und leiten die Elektricität; ihr specif. Gew. ist 5,3.

In der Hitze verändert sich das Titan nur schwierig; wirkt die äußere Spitze der Löthrohrflamme darauf ein, so verwandelt es sich in Titansäure. Vom Königswasser wird es kaum angegriffen, und Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure wirken gar nicht darauf ein.

Auf trockenem Wege oxydiren der Borax und das kohlen-saure Natron dieses Metall nur äußerst schwierig. Der Salpeter wirkt dagegen kräftiger darauf ein, am besten aber ein Gemenge dieser drei Substanzen. Man erhält dann titansaure Alkalien.

Das Titanmetall wird am leichtesten dargestellt, wenn man das Fluortitan-Kalium durch Kaliummetall zersetzt. H. Rose erhielt es neuerdings, indem er in der Glühhize über Chlortitan Ammoniakgas leitete. Es bildet sich dabei

*) Auch in Deutschland hat man in den Hohofenschlacken, z. B. von der Königshütte in Oberschlesien, Titankrystalle gefunden.

Stickstoff, Salmiak und Titan, welches sich in kupferfarbigen Schichten ablagert. Laugier hatte schon früher das Titan kupferroth erhalten, indem er Titansäure durch Kohle im starken Essenfeuer reduzirte.

Durch letztere Methode erhält man das Titan un-
schwierig rein, denn es bleibt immer mit Kohle, Titanoryd
und wahrscheinlich auch mit Kohlentitan gemengt.

Titanoryd. (Protoxide de titane.)

2005. Die Existenz eines Titanorydes kann kaum mehr bezweifelt werden, denn die blaue Färbung titanhaltiger Flüsse durch die reduzirende Löthrohrflamme und die Eigenschaften der durch Reduktion der Titansäure mittelst Kohle erhaltenen Masse beweisen sein Daseyn.

Das Dryd ist schwarz glänzend und als Pulver schimmert es bläulich. In der Hitze ist es unschmelzbar und verwandelt sich durch Rösten nach und nach in Titansäure. Die Salzsäure löst wenig davon auf und wird dadurch blau. Koncentrirte, kochende Schwefelsäure nimmt viel davon auf. Die saure Auflösung ist weinroth, die mit Dryd gesättigte aber dunkelblau. Nur durch Zufügung von Ammoniak läßt sich die saure Auflösung neutralisiren; es bildet sich dann ohne Zweifel dabei ein Doppelsalz. Durch Salpetersäure und Königswasser wird das Dryd in Titansäure verwandelt;

Dryd löst sich leicht durch Umwandlung in Titansäure quantitativ bestimmen.

Hr. Rose fand, daß das Titanorydhydrat das Wasser selbst in der Kälte zersetzen kann. Er erhielt dasselbe, indem er titansaures Kali in Salzsäure auflöste und dann durch Zink zersetzte. Die Flüssigkeit wird blau und trübt sich zuletzt, indem sich endlich ein blauer Niederschlag bildet, den man schneller hervorrufen kann, wenn Kali oder Ammoniak zugegeben wird. Der Niederschlag färbt sich zuletzt weiß, indem sich Wasserstoff entbindet, welcher von der Zersetzung des Wassers herrührt.

2006. *Anatas*. Es ist ein gelbes, braunes oder zuweilen auch blaues Mineral, welches in Quadratoctaedern krystallisirt. Man findet es im Thal von Dysons in Granit eingesprenkt. Es scheint ganz reines Titanoryd zu seyn.

Titan säure. (*Acide titanique*.)

2007. Es giebt eine zweite Drydationsstufe des Titans, welche die Rolle einer Säure spielt. Im reinen Zustand ist es weiß, erhitzt wird es gelb, bleicht aber wieder beim Erkalten. Sie ist unschmelzbar. Schon durch ein Minimum von Eisen wird sie schmutzig weiß gefärbt. Das spez. Gew. ist = 4,2. Sie ist unauflöslich und geschmacklos; das Lakmuspapier röthet sie nur als Hydrat, nicht aber im wasserfreien Zustand. Erhitzt man diese Säure mit Kalium in einer Glasröhre, so wird sie in Dryd umgewandelt; durch Samentation geschieht dasselbe. Mengt man sie mit Kohle und glüht sie im starken Eisenfeuer, so findet eine theilweise Reduktion statt. Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Zink verändern dieselbe nicht. Läßt man Schwefelkohlenstoffdämpfe über rothglühende Titansäure streichen, so verwandelt sie sich in Schwefeltitan.

Die als Hydrat im Wasser aufgeschlämmte Säure geht sehr leicht durch die Filtra, und zwar um so leichter, je reiner das Wasser ist. Durch Hinzufügen von etwas Salmiak begegnet man diesem Uebelstande. Kalte Salzsäure löst sie auf, kochende aber nicht, weil durch die Hitze die Verbindung beider Säuren aufgehoben und die Titansäure gefällt wird.

In concentrirter Schwefelsäure ist sie nur als Hydrat, aber nicht im geglähten Zustande auflöslich; schon nach dem Trocknen erfordert sie große Säuremengen zur Auflösung. Mit den Basen bildet sie auf trockenem Wege leicht Verbindungen in bestimmten Proportionen; auf dem nassen Wege geht dieß schwieriger. Ziemlich leicht verbindet sich das Hydrat mit den Alkalien.

Dieses Hydrat erhält man durch Zersetzung eines titansauren Salzes mittelst einer starken Säure. Es ist weiß und flockig gleich der Thonerde; beim Trocknen schwindet es sehr, ohne jedoch zu zerreißen. Im Bruche ist es glasig, durchscheinend und dem arabischen Gummi ähnlich.

Die Titansäure steht hinsichtlich der natürlichen Verwandtschaft dem Zinnoryd sehr nahe. Beide krystallisiren auf gleiche Weise, verbinden sich schwierig mit den Säuren, viel leichter aber mit den Alkalien. Die Titansäure ist sehr schwierig vom Eisen zu reinigen; durch die später näher zu bezeichnenden Methoden ist dieß jedoch möglich. Nach H. Rose enthält diese Säure 61 Titan und 39 Sauerstoff.

2008. Rutil. Es ist das reichhaltigste und am häufigsten vorkommende Titanmineral. Es findet sich sowohl im Urgebirge in Quarz und Granit eingewachsen, als auch im aufgeschwemmten Lande in kurzen, abgeschliffenen stänglichen Krystallen. In Masse ist es braunroth, als Pulver bräunlichgelb. Nach Rose enthält der Rutil von Simeon 92,27

kohlensaurem Kali fortzuschaffen. Es bleibt nun ein weißer aus saurem titansaurem Kali bestehender Rückstand. Dieser wird mit überschüssigem schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak digerirt, wodurch sich das Eisenoryd in Schwefeleisen umwandelt. Enthält die Masse zugleich Zinn, so wird auch dieses in Schwefelzinn umgewandelt und löst sich auf. Man wäscht dieselbe nun wiederholt und erhält so als Rückstand ein Gemenge von saurem titansaurem Kali und Schwefeleisen. Wird dieses mit Salzsäure digerirt, so löst sich Letzteres nebst sehr wenig Titansäure auf. Die rückständige Säure wird nun mit concentrirter Salzsäure bei gelinder Wärme ganz aufgelöst. In diese Auflösung läßt man Schwefelwasserstoff streichen, um die noch vorhandenen Spuren von Eisen in Drydul zu verwandeln. Das absorbirte Schwefelwasserstoffgas wird sodann durch Kochen ausgetrieben und die Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, welches die Titansäure zuerst fällt. Den zuletzt sich absetzenden Niederschlag sondert man vom ersten, weil er schon eisenhaltig wird. Es wäre übrigens einfacher, die Titansäure durch Zersetzung des Ehlortitans mittelst Wasser darzustellen, wenn nur dieses Chlorid nicht gewöhnlich mit Ehlorsilicium verunreinigt wäre, so daß hierdurch die Titansäure immer kieselerdehaltig wird.

Ehlortitan. (Chlorure de titane.)

2010. Man erhält dieses Chlorür, wenn man trocknes Ehlorgas in eine rothglühende Porzellanröhre leitet, in welcher sich fein pulverisirter Rutil befindet, der vorher mit gleichem Gewichte ausgeglüheter Kohle gemengt worden. Man verbindet die Röhre mit einem Vorstoß und einer Vorlage, die man mit Eis umgiebt. Es bildet sich Eisenchlorid, welches im Vorstoß sich verdichtet und Ehlortitan, das in die Vorlage geht und sich daselbst ebenfalls kondensirt; zugleich entbindet sich viel Kohlenorydgas.

Das erhaltene Ehlortitan enthält gewöhnlich Chlorüberschuß und etwas Eisenchlorid. Man scheidet beide, indem man das Gemenge in einer kleinen Retorte mit trockenem Quecksilber destillirt. Das Ehlortitan läßt sich auch directe

darstellen, wenn man trocknes Chlor mit Titanmetall zusammenbringt.

Enthält dieses Chlorid einen Chlorüberschuß, so ist es gelb; ganz rein aber ist es völlig farblos. Es raucht stark und kocht bei 135° . Im Wasser sinkt es unter; sein Dampf wiegt 6,836. Man kann es über Kalium destilliren. Nach H. Rose enthält es 25,5 Titan und 74,5 Chlor.

An der Luft zieht das Chlortitan allmählig Feuchtigkeit an und bildet dann eine durchsichtige Flüssigkeit. Gießt man es schnell in's Wasser, so entbindet sich eine beträchtliche Menge Wärme, und die Flüssigkeit wird milchig, indem sich viel Titansäure absetzt.

Fluortitan. (Fluorure de titane.)

2011. Gießt man Flußsäure entweder auf Titansäurehydrat oder auf geglühte Titansäure, so findet Erwärmung statt und diese wird aufgelöst, indem sich fluorwasserstoffsaures Fluortitan bildet. Durch Abdampfen der Flüssigkeit erhält man Krystalle. Diese Verbindung ist saurer Natur und kann mit den Fluoralkalimetallen Doppelverbindungen bilden.

Schwefeltitan. (Sulfure de titane.)

2012. H. Rose bereitet es, indem er Titansäure in einer Porzellanröhre rothglüht und Schwefelkohlenstoffdämpfe darüber leitet.

Säuren, da die Titansäure, selbst wenn sie in großem Ueberschuß vorhanden ist, nie andere Säuren vollkommen zu sättigen vermag. Diese Verbindungen sind farblos oder gelblich. Sie schimmern fast immer, oder trüben sich wenigstens bei 60°. In der Siedhize zerfallen sich die meisten und die Titansäure scheidet sich dann ab.

Die ägenden und kohlensauren Alkalien fällen die Auflösungen dieser Salze weiß; das gelbe Cyaneisenkalium dagegen braunroth. Gallusaufguß giebt damit einen blutrothen Niederschlag. Das Zinn färbt dieselben blau oder violett. Diese Reaction stellt sich besonders schnell ein, wenn man einige Tropfen Salzsäure hinzugiebt. Zink wirkt auf gleiche Weise, und läßt man die Auflösung ruhig damit stehen, so bildet sich ein blauer Niederschlag. Man weiß noch nicht ob dieser ein Titanorydhydrat oder eine Verbindung dieses Hydrats mit dem fällenden Metall ist.

Auflösungen von titansaurem Kali in Salzsäure werden durch Schwefelsäure, Arsensäure, Phosphorsäure, Oxalsäure und Weinsäure weiß gefällt. Diese Niederschläge aber lösen sich in einem Ueberschuß der fällenden Säure sowohl, wie auch in Salzsäure wieder auf.

Die Salpetersäure, Essigsäure und Bernsteinsäure fällen dagegen diese Auflösung in keinem Falle.

2014. Der durch Schwefelsäure erzeugte Niederschlag trocknet schwer, zieht immer Feuchtigkeit aus der Luft an und röthet das Lakmus stark. Beim Rothglühen entbündet sich Schwefelsäure und Wasser daraus.

Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Titansäurehydrat, kann aber durch starkes Glühen wieder von der Titansäure getrennt werden, wobei dann Letztere als fein zertheiltes Pulver zurückbleibt. Gießt man Schwefelsäure in eine Auflösung von salzsaurem Titan, so erhält man einen Niederschlag, der aus 76,7 Titansäure, 7,6 Schwefelsäure und 15,7 Wasser besteht.

Die Verbindungen der Phosphor- und Arsenik-Säure mit Titansäure sind unlöslich im Wasser, lösen sich aber in einem Ueberschusse der Säure selbst auf. Sie gleichen der gefällten Thonerde und werden beim Trocknen gummiähulich.

Die Oxalsäure und Weinsäure bilden ähnliche Verbindungen mit der Titansäure.

2015. Noch weiß man nicht ob die Kiesel-erde sich mit der Titansäure verbindet, oder ob sie nur Gemenge damit bildet; unbestreitbar aber existiren Doppelsilicate. Die kiesel-sauren Alkalien verbinden sich leicht auf trockenem Wege mit der Titansäure und bilden unlösliche Kiesel-titansäure Salze. Das kiesel-titansäure Kali oder Natron stellt man durch Zusammenschmelzen von Kiesel-erde und Titansäure mit den kohlen-sauren Alkalien dar.

Der Sphen ist eine natürlich vorkommende Verbindung dieser Art.

2016. Sphen. Er findet sich im Urgebirge in graulichen, gelben oder braunen Krystallen. Die Kiesel-erde und Titansäure enthalten gleiche Sauerstoffmengen, während der Kalk als Basis nur den dritten Theil davon aufzuweisen hat. Cordier fand im Sphen:

Titansäure . . .	33 = 13,2	} Sauerstoff
Kiesel-säure . . .	28 = 14,5	
Kalk	32 = 9,9	
	93	

2017. Titanorydsalze. Die sauren Titansalze sind roth, enthalten sie aber Drydüberschuß, so erscheinen sie blau oder schwarz.

Fället man Titanorydsalze durch kohlen-saure Alkalien, so erhält man blaue Niederschläge. Die feuchten Salze die-

ist überschüssiges Kali oder Natron und die untere ist titansaures Alkali. Diese titansauern Alkalien sind als Neutralsalze im Wasser unauflöslich; durch kochendes Wasser werden sie in saure und basische titansaure Salze zerlegt. Die neutralen Salze lösen sich in Salzsäure auf. Die Basis läßt sich nur schwer davon trennen: man muß sie zu dem Ende in Salzsäure auflösen und dann entweder mit äzendem oder kohlen-saurem Ammoniak fällen. Man erhält so Titansäure, oder noch wenigstens saures titansaures Ammoniak, welches durch Ausglühen reine Titansäure liefert.

In den neutralen titansauern Salzen enthält die Säure zweimal mehr Sauerstoff als die Basis.

2019. Titansaures Kali. (Titanates de potasse.) Man erhält das neutrale Salz durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Titansäure mit 3 Thl. kohlen-saurem Kali. Das Neutralsalz bildet die untere Schicht und der Ueberschuß des kohlen-sauren Alkali's die obere. Bringt man das titansaure Salz in Wasser, so wird es zerlegt. Die Flüssigkeit geht klar durchs Filter, so lange noch ein Salz im Wasser aufgelöst ist; sie wird aber milchig, so bald das Wasser anfängt rein zu werden. Der weiße Niederschlag, der nach der Einwirkung des Wassers als Rückstand bleibt, enthält Titansäure 82 und Kali 18.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das analysirte einen Ueberschuß an freier Titansäure enthielt. Bringt man es mit Salzsäure zusammen, so bemächtigt sich diese eines Theils einer Basis und es wird ein titansaures Salz mit noch größerem Säureüberschuß erzeugt, welches 91,3 Titansäure und 8,7 Kali enthält.

2020. Titansaures Natron. (Titanate de soude.) Man kennt davon drei Verbindungen, deren Zusammensetzung den stöchiometrischen Gesetzen mehr entspricht. Das Neutralsalz erhält man wie das titansaure Kali. Nach Rose besteht es aus 58 Titansäure und 42 Natron.

Zerlegt man dieses Salz durch Wasser, so erhält man ein vierfach titansaures Natron, bestehend aus Titansäure 75, Natron 15 und Wasser 10.

Ein Salz mit noch größerem Säureüberschuß wird erzeugt, wenn man das vorhererwähnte mit Salzsäure behandelt. Es enthält 96,4 Titansäure und 3,6 Natron. Die Säure enthält in diesem Salze vierzigmal soviel Sauerstoff als die Base.

2021. Titansaures Eisen. (Titanate de fer.) Es kommen in der Natur mehrere hierher zu zählende Verbindungen vor. Die zuerst aufgefundenen wurde Menakanit (Eisentitan) genannt, weil sie im Thal Menakan zu Cornwallis vorkommt. Man traf dieses Mineral im Sande des aufgeschwemmten Landes als abgerundete Körner mit Korund, Feldspath und Hornblende. Es ist glänzend schwarz wie Gagat, wiegt 4,4 und enthält nach

	Klaproth. Lampadius. Chenevix.		
Titansäure . . .	45,25	43,5	40
Eisenoxyd . . .	51,00	50,4	49
Manganoxyd . . .	0,25	0,9	0
Kieselersde . . .	3,50	3,3	11
Thonerde . . .	—	1,4	—
	100,00	99,5	100

Der Iserein ist ein ähnlich zusammengesetztes Mineral. Behufs der Analyse desselben pulverisirt ihn H. Rose und bringt ihn mit concentrirter Salzsäure zusammen; das Pulver wird dadurch ganz weiß und besteht zuletzt nur noch aus reiner Titansäure, während die Auflösung Eisen und Titan

Ist die Titansäure mit Oxyden der zwei ersten Abtheilungen verbunden, so wählt man ein Verfahren, welches bei Zerlegung kieselhaltiger Mineralien ähnlich ist.

Die Scheidung der Titansäure vom Eisenoryd ist sehrwierig. Ist der Körper in Salzsäure auflöslich, so behandelt man ihn damit bei gelinder Wärme. Ist er aber darin unlöslich, so wird er zuvörderst mit einem Alkali zusammen geschmolzen und dann das Schmelzprodukt in Salzsäure aufgelöst. Man hat dann in beiden Fällen ein Gemenge von Titan und Chloreisen, welches man durch Ammoniak fället. Der Niederschlag, der aus Titansäure und Eisenoryd besteht, wird mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak digerirt: die Titansäure reagirt darauf nicht, während das Eisenoryd in Schwefeleisen verwandelt wird. Die Masse wird darauf mit Wasser wohl ausgekocht und mit kochender Salzsäure behandelt, welche das Schwefeleisen auflöst und die Titansäure zurückläßt, die man auf ein Filter bringt und abwäscht.

Rose, der dieses Verfahren anwandte, änderte es so, daß er äußerst genaue Resultate dadurch erhielt. In Auflösung beider Chloride gießt er soviel Weinsäure, bis sie nicht mehr durch Ammoniak gefällt wird; hierauf gießt er einen Ueberschuß von Ammoniak hinzu und fället in das Eisen durch schwefelwasserstoffsaures Ammoniak. Ertrirt man den Niederschlag, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab und glüht den Rückstand, so erhält man Titansäure, welche mit etwas Asche von der Weinsäure besetzt seyn kann. Das Schwefeleisen wird in Eisenoryd verwandelt und so quantitativ bestimmt. *)

*) Auf trockenem Wege laßt sich die Titansäure vom Eisenoryd nach Berthier vollständig trennen, wenn das titanhaltige Eisenoryd mit einer angemessenen Menge Erdenglas geschmolzen wird. Berthier schmolz nämlich ein titanhaltiges Eisenoryd, bestehend aus 56.2 Eisenoryd-Oxydul, 41 Titansäure und 2.5 Kiesel-erde im Kohlentiegel zuerst nur mit 13 Proj. Kalk und erhielt ein titanhaltiges Eisenorn von 43 Proj. Gewicht. Dasselbe Erz wurde dann mit 200 Proj. eines Kiesel- Thon- und Kalk- haltigen Glases beschickt und geschmolzen, wobei ein gut geschlossener Metallkornig von 37 Proj. ohne Spuren von Titan erhalten wurde. Der ganze Titangehalt des Erzes ging also in die Schlacken. N. u. C.

Soll die Titansäure von der Kiesel-erde getrennt werden, so schmelzt man das Mineral mit Alkalien im Tiegel, löst dann die geschmolzene Masse in Salzsäure auf und dampft zur Trockne ab. Wird der Rückstand hierauf wieder mit Wasser behandelt, so bleiben die Titansäure und Kiesel-erde unauflöslich. Durch concentrirte Salzsäure kann die Titansäure bei gelinder Wärme aufgelöst und folglich von der Kiesel-erde geschieden werden.

Zinn und Titan lassen sich, wenn beide aufgelöst sind, dadurch von einander scheiden, daß man beide durch einen Ammoniaküberschuß fället und nachher den Niederschlag mit überschüssigem schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak behandelt, welches auf die Titansäure nicht reagirt, dagegen das Zinnoxyd im Schwefelzinn verwandelt und auflöst.



Capitel XIII.

Tellur. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

2025. Mit dem Namen Weißgold oder Weiß-
r_z (*aurum problematicum*) bezeichneten die Chemi-
er und Mineralogen eine Verbindung von Gold und Tellur,
welche in Siebenbürgen vorkommt. Die wahre Natur die-
es Minerals war lange unbekannt, wieieß schon der Name
erweist, bis endlich im Jahr 1782 Müller von Reichen-
stein das Tellur als ein neues Metall darin entdeckte.
Dieses Metall hatte bisher einen so hohen Preis, daß man
noch nicht im Stande war, viele Versuche damit anzustellen,
um seine Eigenschaften genauer kennen zu lernen, weshalb
auch seine Natur noch nicht so genau erforscht ist als es zu
wünschen wäre.

Lange Zeit fand man es ausschließlich nur in Sieben-
bürgen, neuerdings aber wurde es auch im Ural entdeckt,
was zu der Hoffnung berechtigt, daß es bald wohlfeiler
erhalten wird.

Das Tellur ist bläulich weiß, und steht seiner Farbe
nach zwischen Zink und Blei. Es ist blätterig und auf
seiner Oberfläche sternförmig krystallinisch wie das Antimon,
stark gänzend, spröde und wiegt 6,11 bis 6,13.

Dieses Metall schmelzt bei einer etwas höhern Tempe-
ratur als das Blei und verflüchtigt sich fast so leicht, wie das
Antimonium.

Vor dem Löthrohre brennt es mit blauer Flamme deren
Zentrum grün sind, und verflüchtigt sich als weißer Rauch,
der einen Rettiggeruch verbreitet. Es scheint, daß dieser
Geruch wenigstens theilweise von der Gegenwart einer Spur
an Selen herrühre, welches gewöhnlich die Tellurerze be-

gleitet, denn Magnus fand, daß ganz reines Tellur nur einen sauren Geruch hat.

Die Stelle, welche das Tellur in der natürlichen Ordnung der Grundstoffe einnimmt, ist noch nicht genau bestimmt. Es steht zwar den Metallen hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften und der Natur seines Drydes, welches eine salzfähige Basis ist, sehr nahe, allein es leitet unter allen Metallen die Elektricität am schlechtesten und nähert sich sonach den nicht metallischen Körpern. Diefen steht es besonders sehr nahe vermöge der merkwürdigen Eigenschaft, eine gasförmige und saure Verbindung mit Wasserstoff (wie der Schwefel und das Selen) zu bilden, und weil es ferner gegen andere Metalle sich sehr negativ verhält und Tellurmetalle bildet, die den Sulphuriden vollkommen ähnlich sind. Es würde demnach eben so richtig und vielleicht noch geeigneter seyn, das Tellur, statt es zu den Metallen zu stellen, dem Schwefel anzureihen, *) indem es diesem Grundstoffe eben so ähnlich ist, wie das Arsenik dem Phosphor und Stickstoff.

2024. Das seltenste Tellurerz ist das von Klaproth analysirte Weißgolberg oder gediegene Tellur, welches am wenigstens fremde Metalle enthält. Seine Farbe hält das Mittel zwischen Bleigrau und Zinnweiß; auf der Oberfläche ist es oft röthlich oder grau. Es findet sich in kleinen Körnern in Quarzgängen; selten kommt es in größeren Massen

Flüssigkeit so viel Wasser als sie vertragen kann, ohne getrübt zu werden und fügt Aetkali im Ueberschuß hinzu, wodurch das Eisen vollständig und das Gold zum Theil gefällt wird. Die Tellursäure und das noch vorhandene Gold lösen sich auf. Man filtrirt und löst den Niederschlag wieder in Königswasser auf; in die Auflösung gießt man sodann einen schwachen Ueberschuß von salpetersaurem Quecksilberoxydul, wodurch alles Gold gefällt wird, welches man durch Glühen von Quecksilber und Chlorquecksilber reinigen kann. Hierauf gießt man in die Flüssigkeit Aetkali, wodurch das Eisenorydul und das noch vorhandene Quecksilber als Dryd oder Drydul niedergeschlagen wird. Auch dieser Niederschlag wird durch Glühen vom Quecksilber gereinigt und giebt dann Eisenoryd als Rückstand, welches man wiegt.

Das erhaltene tellursaure Kali kann durch eine angemessene Menge Salzsäure zersetzt werden, wobei sich dann die Tellursäure niederschlägt. Man trocknet diese und erhitzt sie, nachdem sie mit dem Zehntel Kohle gemengt worden, in einer kleinen Retorte. Das Produkt ist ein Tellurkönig, der sich am Boden der Retorte nebst einigen im Retortenhalse verdichteten Tropfen dieses Metalls vorfindet. Da die Reduktionen fast immer mit einer Art von Explosion begleitet ist, welche die Masse theilweise herausschleudert, so ist es besser das Tellur als Säure quantitativ zu bestimmen, oder auch diese aus ihren Auflösungen durch Zink metallisch zu fällen.

Tellurwasserstoffsäure. (Acide hydrotellurique.)

2025. Das Tellur verbindet sich mit Wasserstoff und bildet damit eine wirkliche Säure, welche dem Schwefelwasserstoff ähnlich ist. Man erhält dieselbe, wenn man Telluralkalimetall oder selbst auch Tellurzink oder Tellurzinn (Zink- oder Zinn-Tellurid *) mit Schwefel- oder Salz-Säure behandelt.

*) Man nennt jetzt die Verbindungen des Tellurs mit electropositiven Grundstoffen, ähnlich den Chloriden und Sulphuriden, Telluride. A. u. G.

Die Tellurwasserstoffsäure ist farblos. Ihr Geruch erinnert an den des Schwefelwasserstoffgases; sie brennt mit bläulicher Flamme und bildet dann Wasser und Tellursäure. Das Chlor zerlegt sie sogleich und bildet damit Salzsäure und Chlortellur. Kommt die Tellurwasserstoffsäure mit Auflösungen der Metalle der drei letzten Abtheilungen in Berührung, so bildet sich Wasser und ein unauflösliches Tellurid. Die Auflösungen der drei ersten Abtheilungen der Metalle werden durch diese Säure nicht gefällt, kommt sie aber mit ihren Dryden in Berührung, so bilden sich auch Wasser und Telluride.

Nach Ritter sollte man eine feste Verbindung von Tellur und Wasserstoff erhalten, wenn man bei der galvanischen Wasserzerlegung den negativen Pol mit einem Stäbchen Tellurmetall versteht; allein das braune vom Tellur sich absondernde Pulver ist nur sehr fein zertheiltes Metall.

Tellursäure oder Telluroxyd. (Acide tellurique.)

2026. Es ist gelblich weiß, in der Hitze leicht schmelzbar und krystallisirt beim Erkalten wieder in sternförmigen Massen. Nur in heftiger Rothglühhitze ist es schmelzbar. Durch Kohle wird es leicht reduziert. Mit dem Löthrohre auf der Kohle behandelt, reduziert sich dieses Dryd schnell

es mit den Säuren sowohl als mit den Basen sind übrigens noch sehr wenig untersucht worden.

Chlortellur. (Chlorure de tellure.)

2027. Man erhält diese Verbindung, wenn man das Metall mit Chlor zusammenbringt. Die Vereinigung geschieht unter Luft- und Wärme-Entwicklung. Das Produkt ist weiß, durchscheinend, flüchtig und krystallisirbar. Durch Wasser wird es zersetzt, indem ein weißes Dryd-Chlorid niederschlägt. Das Chlortellur kann auch durch Auflösen der Tellursäure in concentrirter Salzsäure oder durch Auflösen des Metalls in Königswasser dargestellt werden. Fället man diese Auflösungen durch Wasser so bleiben immer noch Spuren von Tellur in der Flüssigkeit. Man kann auch die Fällung vollständig herstelligen, wenn man Alkohol statt Wasser nimmt.

Der Phosphor zersetzt die Auflösungen des Chlortellurs; ebenso das Zinn und Antimon, und noch weit leichter das Kupfer und das Eisen. Durch schweflichte Säure und besonders durch schweflichtsaure Salze wird das Tellur aus dem Chlor-Tellur metallisch reducirt. Gewöhnlich wendet man bei Analysen schweflichtsaures Ammoniak und Salzsäure an. Das Chlortellur besteht aus 1 At. Tellur und 2 At. Chlor und enthält in 100 Thl. 47,7 T. und 52,3 Ch.

Jodtellur. (Iodure de tellure.)

Man erhält es durch direkte Vereinigung der Bestandtheile. Es löst sich im Wasser auf und färbt es purpurroth. Diese Verbindung bildet leicht Doppeliodide.

Schwefeltellur. (Sulfure de tellure.)

2028. Werden gleiche Theile Tellur und Schwefel zusammengeschmolzen, so erhält man eine bleifarbigte Masse. Erhitzt man diese in einer Retorte, so zersetzt sie sich wieder, indem der Schwefel mit sehr wenig Tellur in den Hals geht und sich daselbst als braune Substanz verdichtet. Am Boden hängen findet man fast reines Tellur als poröse, halbgeschmolzene und stahlgraue, metallisch glänzende Masse. Bei fortgesetzter Erhitzung scheint endlich aller Schwefel sich zu verflüchtigen und das Tellur rein zurückzubleiben.

Die Tellurwasserstoffsäure ist farblos. Ihr Geruch erinnert an den des Schwefelwasserstoffgases; sie brennt mit bläulicher Flamme und bildet dann Wasser und Tellursäure. Das Chlor zersetzt sie sogleich und bildet damit Salzsäure und Chlortellur. Kommt die Tellurwasserstoffsäure mit Auflösungen der Metalle der drei letzten Abtheilungen in Berührung, so bildet sich Wasser und ein unauflösliches Tellurid. Die Auflösungen der drei ersten Abtheilungen der Metalle werden durch diese Säure nicht gefällt, kommt sie aber mit ihren Dryden in Berührung, so bilden sich auch Wasser und Telluride.

Nach Ritter sollte man eine feste Verbindung von Tellur und Wasserstoff erhalten, wenn man bei der galvanischen Wasserzerlegung den negativen Pol mit einem Stüchchen Tellurmetall versteht; allein das braune vom Tellur sich absondernde Pulver ist nur sehr fein zertheiltes Metall.

Tellursäure oder Telluroxyd. (Acide tellurique.)

2026. Es ist gelblich weiß, in der Hitze leicht schmelzbar und krystallisirt beim Erkalten wieder in sternförmigen Massen. Nur in heftiger Rothglühhitze ist es schmelzbar. Durch Kohle wird es leicht reduziert. Mit dem Löthrohre auf der Kohle behandelt, reduziert sich dieses Dryd schnell

es mit den Säuren sowohl als mit den Basen sind übrigens noch sehr wenig untersucht worden.

Chlortellur. (Chlorure de tellure.)

2027. Man erhält diese Verbindung, wenn man das Metall mit Chlor zusammenbringt. Die Vereinigung geschieht unter Luft- und Wärme-Entwicklung. Das Produkt ist weiß, durchscheinend, flüchtig und krystallisirbar. Durch Wasser wird es zersetzt, indem ein weißes Dryd-Chlorid niederschlägt. Das Chlortellur kann auch durch Auflösen der Tellursäure in Argentirter Salzsäure oder durch Auflösen des Metalls in Königswasser dargestellt werden. Fället man diese Auflösungen durch Wasser so bleiben immer noch Spuren von Tellur in der Flüssigkeit. Man kann auch die Fällung vollständig herstelligen, wenn man Alkohol statt Wasser nimmt.

Der Phosphor zersetzt die Auflösungen des Chlortellurs; ebenso das Zinn und Antimon, und noch weit leichter das Zink und das Eisen. Durch schweflichte Säure und besonders durch schweflichtsaure Salze wird das Tellur aus dem Chlor-Metall metallisch reducirt. Gewöhnlich wendet man bei Analysen schweflichtsaures Ammoniak und Salzsäure an. Das Chlortellur besteht aus 1 At. Tellur und 2 At. Chlor und enthält in 100 Thl. 47,7 T. und 52,3 Ch.

Jodtellur. (Iodure de tellure.)

Man erhält es durch direkte Vereinigung der Bestandtheile. Es löst sich im Wasser auf und färbt es purpurroth. Diese Verbindung bildet leicht Doppeliodide.

Schwefeltellur. (Sulfure de tellure.)

2028. Werden gleiche Theile Tellur und Schwefel zusammengeschmolzen, so erhält man eine bleifarbige Masse. Erhitzt man diese in einer Retorte, so zersetzt sie sich wieder, indem der Schwefel mit sehr wenig Tellur in den Hals geht und sich daselbst als braune Substanz verdichtet. Am Boden hängen findet man fast reines Tellur als poröse, halbgeschmolzene und stahlgraue, metallisch glänzende Masse. Bei fortgesetzter Erhitzung scheint endlich aller Schwefel sich zu verflüchtigen und das Tellur rein zurückzubleiben.

Will man Schwefeltellur nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt erhalten, so muß man Schwefelwasserstoff auf Telluroxyd oder Tellursalze wirken lassen: man erhält dann einen braunen Niederschlag, der sich wie Säure verhält. Kali, Natron und selbst concentrirtes Ammoniak lösen dieses Schwefeltellur auf und bilden damit Disulfuride.

Selentellur. (Seleniure de tellure.)

Es wird durch direkte Vereinigung der Grundstoffe erzeugt. Diese Verbindung ist metallisch glänzend, schmilzt leicht und verflüchtigt sich in der Hitze unverändert. Im Rösten verwandelt es sich in selenichtsaures Tellur.

Tellurmetalle oder Telluride. (Telluriures)

2029. Die Tellurmetalle verdienen genauer untersucht zu werden wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Schwefelmetallen.

Die Telluride der ersten Abtheilung der Metalle lösen sich im Wasser auf und färben es weinroth. Im Feuer scheinen sie unzerseßbar zu seyn und verwandeln sich im Rösten in tellursaure Salze. Die Säuren zerlegen sie und entbinden in Folge der Wasserzerlegung, Tellurwasserstoff aus deren Auflösungen. In der Luft erleiden sie eine Veränderung, indem sich diese Auflösungen mit einer dünnen

Die Telluride der dritten Abtheilung der Metalle sind löslich: vom Wasser werden sie nicht zersetzt, verdünnte Säuren aber entbinden daraus Tellurwasserstoff.

Die Tellurmetalle der drei letzten Abtheilungen sind ebenfalls im Wasser unlöslich, werden aber nur von den oxidirenden Säuren, z. B. von der Salpetersäure angegriffen. Auf alle diese Verbindungen reagirt übrigens das Chlor nicht entschieden und es ist das beste Mittel zur Analyse derselben.

Tellurkalium. (Telluriure de potassium.)

2030. Das Tellur verbindet sich mit Kalium unter Licht- und Wärme-Entwicklung; auch kann man diese Verbindung erzeugen, wenn man 10 Thl. Telluroxyd, 2 Thl. Kali und 1 Thl. Kohle zusammen erhitzt. Die Masse erglüht sogleich noch ehe man die Rothglühhitze erreicht.

Das Tellurkalium ist schmelzbar und löst sich im Wasser mit purpurrother Farbe auf.

Telluraluminium. (Telluriure d'aluminium.)

2031. Wöhler erhielt es durch direkte Verbindung der Metalle. Das Produkt ist schwarz, metallisch glänzend und spröde. Es zersetzt das Wasser und bildet damit Thonerde und Tellurwasserstoff, welcher sich entbindet.

Tellurblei. (Telluriure de plomb.)

2032. Man fand es in dem am Altai vorkommenden Tellur Silber. Es ist eine dichte, zinnweiße und spröde Abart von 8,15 spez. Gew. Nach Gustav Rose enthält es 38,37 Tellur, 60,35 Blei und 1,28 Silber und ist ein doppeltellurid.

Tellur Silber. (Telluriure d'argent.)

2033. A. von Humboldt fand es auf seiner Reise in Sibirien, und zwar in zwei Massen von fast einem Kubikfuß im Umfange. Es kam dort in den Gruben von Samodinsk nahe am Flusse Buchtarma vor. Dieses Mineral stellt sich als eine grobkörnige Masse dar, welche

keine Blätterdurchgänge besitzt; sie hält das Mittel zwischen bleigrau und stahlfarb, hat Metallglanz und ist bei Spec. Gew. = 8,4 bis 8,5. Es enthält 36,92 Tellur, Silber und 0,24 Eisen und ist Doppeltellursilber.

Schrifttellur oder Schrifterz. (Tellure phique.)

2054. Dieses Mineral wurde ehemals Schriftgold genannt und kommt in der Grube Franz zu Osenbau in Siebenbürgen vor. Es ist zinnweiß ins Gelbe spielend, tauschend glänzend und krystallisiert in kleinen abgeplatteten Säulen, welche bergestalt an einander gereiht sind, die türkische Schriftzüge zu bilden scheinen. Nach Klaproth enthält das Schrifterz: 60 Tellur, 30 Gold und 10 Eisen.

Behufs der Analyse löst man das Erz in Königswasser auf. Die erhaltene Auflösung ist Chlorgold und Chlorwasser. Der Rückstand dagegen ist Bergart und Chlorsilber. Man filtrirt und wäscht mit Wasser aus, das durch etwas Königswasser angesäuert worden. Aus dem Rückstand fällt das Chlorsilber durch Ammoniak geschieden.

Um das Gold vom Tellur zu trennen, concentrirt man die Auflösung und versetzt sie mit einem Gemenge von gleichen Raumtheilen Alkohol und Wasser, wodurch das Gold als Drydechlorid gefällt wird. Man löst dieses wieder in Salzsäure auf und fället das Tellur mittelst Zink dar-

Blättertellur. (Tellure feuilleté.)

2036. Es wurde ehemals seiner bleigrauen Farbe wegen Augolberg genannt. Man findet es in kleinen Blättchen der Gangmasse aufgewachsen. Es hat metallischen Glanz und färbt ab. Nach Klaproth enthält das Blättertellur aus Siebenbürgen

Tellur . .	32.2
Blei . .	54.0
Gold . .	9.0
Silber . .	0.5
Kupfer . .	1.3
Schwefel .	3.0
	<hr/> 100.0

Tellursalze.

2037. Die Tellursalze sind nicht sehr beständig; sie alkalifiren nicht und sind nie neutral. Fast alle verwandeln sich unter Einfluß des Wassers sehr gerne in saure und unauflösliche basische Salze.

Sie sind farblos. Durch Kali oder Natron werden sie gefällt und der Niederschlag löst sich in einem Überschuß von Alkali wieder auf. Die kohlensauren Alkalien fällen diese Salze in keine kohlensauren Verbindungen sondern Telluroxyd; der Niederschlag wird ebenfalls durch einen Überschuß des Fällungsmittels wieder aufgelöst.

Das Cyaneisenkalium verändert die sauren, sehr mit Wasser verdünnten Tellurauflösungen nicht; die konzentrierten verhalten sich anders, indem Telluroxyd daraus niederschlägt und Blausäure sich entbindet. Gallusauflösung färbt diese Salze blaßgelb.

Die Schwefelalkalien fällen die Tellurauflösungen körniglich braun als Schwefeltellur. Durch Zinn und Eisen wird das Tellur in schwarzen Flocken gefällt, die durch eine leichte Reibung schon Metallglanz annehmen.

Das Zinnchlorür reducirt das Tellur aus seinen Auflösungen und färbt es als braune Flocken, wenn die Auflösungen konzentriert sind; dagegen werden verdünnte Lösungen nur braun gefärbt. Auch das schwefelsaure Eisenoxyd

dul reducirt die Telluranflösungen, jedoch nur wenn diese möglichst neutral sind.

Schwefelsaures Telluroxyd. (Sulfate de tellure.)

2038. Kommt konzentrirte Schwefelsäure in der Kälte mit Tellur in Berührung, so löst sie ungefähr ein Tausendtel ihres Gewichtes davon auf und färbt sie schön amethystroth. Durch Wasserzusatz fällt dieses Metall wieder in schwarzen Flocken nieder. Fischer behauptet, daß bei dieser Reaktion sich eine niedrigere Telluroxydationsstufe bilde, welche unter Einfluß des Wassers sich in Metall und gewöhnliches Dryd zersehe.

Erhitzt man diese Auflösung, so verschwindet die Farbe wieder und das Tellur verwandelt sich in weißes Dryd, das in der Schwefelsäure aufgelöst bleibt. Um dieses schwefelsaure Salz zu erzeugen, thut man am besten es in Schwefelsäure aufzulösen und nach und nach Salpetersäure tropfenweise zuzusetzen, um das Metall zu oxydiren. Diese Auflösung ist farblos und wird durch Wasser nicht gefällt.

Kocht man Tellur mit Schwefelsäure, so färbt sich diese anfangs violett, bleicht aber später wieder, sobald sich schweflichte Säure entbindet. Beim Erkalten der Säure krystallisirt das Salz heraus. Hat man einen Tellurüber-

Tellursaure Salze.. (Tellurates.)

2040. Die tellursauren Alkalien sind auflöslich; alle igen tellursauren Verbindungen aber sind unauflöslich und werden durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt. Die ursauren Salze haben viele Ähnlichkeit mit den zinnsauren. In den neutralen Salzen enthält die Säure doppelt so viel Sauerstoff als die Basis.

Die tellursauren Alkalien und Erden sind farblos, ebenso auch das Zink-, Mangan-, Blei-, Quecksilber- und Silber-Salz.

Tellurfaures Kali. Man erhält es durch Glühen Tellurorydes mit Salpeter oder Kali. Das Produkt ist eine weiße, emailartige Masse, die man in kochendem Wasser auflöst; beim Erkalten setzt sich daraus das tellurfaure Kali als unvollkommen krystallisirtes Salz ab, welches metallisch schmeckt und alkalisch reagirt.

Die übrigen tellurfauren Salze werden entweder durch direkte Vereinigung der Bestandtheile oder durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt.




Capitel XIV.

**Antimon. Binäre Verbindungen und Salze
dieses Metalls.**

Antimon.

(Synon. Spießglanz. Lat. Antimonium, Stibium. Franz. Antimoine.)

2041. Dieses Metall wurde im fünfzehnten Jahrhundert schon entdeckt. Basilius Valentinus beschrieb in seinem Werke „der Triumphwagen des Antimons“ zuerst das Verfahren, aus dem Schwefelantimon das Metall darzustellen. Schon die Römer kannten einige antimonhaltige Mineralien, besonders das Dryd, welches in den Silbergruben vorkommt, und das Plinius unter dem Namen Stibium auführt. Auch das Schwefelantimon war zu jener Zeit schon bekannt, denn die Frauen schwärzten damit ihre Augenbraunen.



so entzündet es sich und verwandelt sich in Dryd. Das Wasser zersetzt es nicht; von der Salpetersäure wird es stark angegriffen und in antimonige Säure verwandelt.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein, concentrirte aber verwandelt es in schwefelsaures Antimonoryd. Die Salzsäure äußert in der Kälte keine Wirkung darauf, ebenso wenig wenn sie heiß damit in Berührung kommt, es sey denn daß das Antimon nicht ganz rein, sondern durch ein anderes Metall verunreinigt ist, welches von dieser Säure angegriffen wird. Es ist dieses z. B. der Fall, wenn man eine Legirung von Zinn und Antimon mit Salzsäure kocht. Die Auflösung wird dann durch Wasser etwas getrübt; die aufgelöste Antimonmenge ist aber äußerst gering und kaum wägbar.

Die schweflichte Säure löst sehr wenig von diesem Metalle auf. Das Königswasser reagirt dagegen schon in der Kälte darauf und bewirkt leicht dessen Auflösung. Das salpetersaure, chloresäure und schwefelsaure Kali oxydiren es leicht in der Rothglut.

2043. In den Laboratorien stellt man das Antimon aus dem natürlichen Schwefelmetall (Grauspießglanzerz) dar, indem man 4 Thl. davon mit einem Gemenge von 3 Thl. Weinstein und $1\frac{1}{2}$ Thl. Salpeter schmelzt. Die Masse wird mit einem Löffel in einen rothglühenden Tiegel geworfen und zuletzt noch eine Zeit lang im Flusse erhalten. Nach dem Erkalten findet man im Tiegel einen Spießglanzkönig und Schlacke, welche aus Schwefelkalium und Schwefelantimon besteht. Das erhaltene Antimonmetall ist oft mit Kalium legirt und wird dann durch Schmelzen mit Antimonoryd davon gereinigt.

Auf eine minder kostspielige Weise stellt man das Antimon dar, wenn man das Schwefelantimon röstet, (dadurch wird der Schwefel fortgeschafft und das Metall in Dryd verwandelt) und das Produkt mit Kohle reduziert. Man muß der Kohle etwas Alkali zufügen, um das zuweilen noch vorhandene Schwefelantimon zu entschwefeln. 22 Thl. Schwefelantimon sollen zwar durchs Rösten 19 Thl. Dryd geben,

allein man erhält gewöhnlich nur 17 bis 18 Thl. wegen des durch Verflüchtigung entstehenden unvermeidlichen Verlustes.

Das so erhaltene Dryd läßt sich sehr leicht reduzieren, wenn es mit schwarzer Seife gemengt und in einem Tiegel roth geglüht wird. Nimmt man 18 Thl. Antimonoryd und mengt solche mit 14 Thl. Seife, so erhält man nach der Schmelzung ungefähr 15 Thl. metallisches, noch nicht ganz reines Antimon. Dieses Metall kann Kalium, Eisen und selbst andere Metalle in geringer Menge enthalten. Es krystallisirt schlecht, selbst bei sehr langsamem Erkalten. Um es zu reinigen, schmelzt man es mit dem Drittel seines Gewichtes Antimonoryd, oder auch mit geröstetem Schwefelantimon. Dieses schmilzt dann und alle verunreinigenden Stoffe gehen in die Schlacke. Das Kalium nebst dem Eisen oxydiren sich und es können dann mit dem Antimon höchstens nur solche Metalle verbunden bleiben, welche hinsichtlich der Verwandtschaft zum Sauerstoff ihm selbst nachstehen. Das gereinigte Antimon krystallisirt sehr leicht und hat gewöhnlich nach dem Erkalten auf seiner Oberfläche einen Stern. 15 Thl. unreines Antimon geben nach dieser Reinigung 14 Thl. reines Metall. 100 Thl. Schwefelantimon, die 72,7 Metall enthalten, geben auf diese Weise reduziert ungefähr vierundsechzig Theile.

Die alten Chemiker nannten das Antimonmetall, welches mittelst Eisen aus dem Schwefelantimon gewonnen wurde,

Die Zugabe des Salpeters bei der ersten Schmelzung ist nicht nöthig, und bei der zweiten Operation kann dieses Salz vortheilhaft durch Antimonoryd ersetzt werden.

2044. Das künstliche Antimon, selbst wenn es schön krystallisirt, enthält immer noch fremdartige Bestandtheile. Serullas fand, daß das Schwefelantimon fast immer durch Arsenik verunreinigt ist, von dem ein Theil stets in das daraus reduzirte Metall übergeht. Der Arsenik wird selbst so hartnäckig zurückgehalten, daß er beinahe in alle pharmazeutische Präparate, welche man aus dem Antimonmetall darstellt, übergeht. Serullas fand ihn wieder in deutlich bestimmbaren Mengen in den silberfarbigen Spießglanzblumen, im Kermes, Goldschwefel, Spießglangglas, in der Spießglangleber, im Metallsafran und im nicht ausgewaschenen schweiftreibenden Spießglanz. Höchst auffallend ist es aber, daß das letztere Präparat sogar noch Arsenik enthält, während doch die Spießglangbutter ganz frei davon ist.

Der Brechweinstein ist nicht durch Arsenik verunreinigt, wenn er wiederholt krystallisirt worden; dagegen findet er sich in der Mutterlauge und folglich auch in den letzten Anschüssen des Salzes.

Serullas fand in folgenden Antimonverbindungen an Arsenik ungefähr:

	Antheil.	Ost.
Im Schwefelantimon	70	70
Im Antimonmetall	70	360
Im Mineralkermes	100	700

2045. Das Antimonmetall kommt auch, jedoch selten in der Natur vor. Man fand es in den Gruben von Sala (Schweden), von Challes bei Allemont (Frankreich) und in ziemlich beträchtlichen Massen in Andreasberg auf dem Harze. Nach Klaproth enthält letzteres: Antimon 98, Silber 1 und Eisen 0,25; es ist also fast ganz reines Metall. *)

*) Mit Gold-, Silber-, Blei- und Kupferhaltigen Erzen kommt auch das Antimon häufig in der Natur vor, wovon später bei den betreffenden Metallen die Rede sein wird. — Das Antimon wird vorzüglich zur Darstellung pharmazeutischer Präparate angewendet und liefert mehr Arzneimittel als jedes an-

Antimonunteroxyd. (Sous-Oxide d'antimoine.)

2046. Es ist das graue Pulver, womit sich das Antimonmetall überzieht, wenn es längere Zeit feuchter Luft ausgesetzt wird. Die Salzsäure und die nicht oxydirenden Säuren verwandeln es in Metall und Dryd.

Berzelius, der die Existenz dieses Drydes zuerst erwähnte, erhielt es, indem er bei der galvanischen Wasserzersetzung ein Stück Spießglanzmetall als positiven Pol anwendete. Es setzen sich daran graue Flocken ab, welche dieses Unteroxyd sind.

Was die Entstehung dieses Unteroxydes durch langsame Drydation an der Luft betrifft, so hängt die Bildung dieser Art von Verbindungen von einer rein physikalischen Ursache ab. Drydirt sich nämlich das Metall an der Luft, so tritt ein Moment ein, in welchem das Vorhandenseyn des Drydes, weil dadurch ein Element der galvanischen Säule gegeben ist, die Drydation ungemein begünstigt. Es wäre nun möglich, daß durch Vermengen des Drydes mit Metall in angemessener Menge eine entgegengesetzte Wirkung entstünde. Man vereinige beide in solchem Verhältniß, daß ihre Elektrizitäten sich vollkommen neutralisiren können, so

Antimonoryd. (Protoxide d'antimoine).

2047. Es ist perlweiß, in der Rothglut schmelzbar, sehr ~~flüchtig~~ und verdichtet sich in krystallinischen Nadeln an kalten Körpern. Dieses Dryd entsteht, obschon unrein und mit antimoniger Säure gemengt, wenn das Metall an der Luft stark erhitzt wird. Auch erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von antimoniger Säure mit überschüssigem Antimonmetall in verschlossenen Gefäßen.

Das Antimonoryd ist beinahe so leicht schmelzbar wie das Blei- und Wismuthoryd. Beim Erkalten bildet es eine metallisch glänzende, in langen Nadeln krystallisirte Masse. Ist dieses Dryd nicht besonders cohärent, so läßt es sich durch gelindes Erhitzen leicht in antimonichte Säure verwandeln, indem es dabei gleich Zunder glimmt.

Das Antimonoryd wird auf verschiedene Weise bereitet. Besonders bemerkenswerth ist die Methode, wodurch man sich die silberähnlichen Spießglangblumen der ältern Chemiker verschafft. Es ist dieß eine langwierige und mühsame Operation. Man bringt das Antimon in einen großen Tiegel; darüber legt man etwas entfernt davon einen mit einem Loch versehenen Deckel, der den Zweck hat, den Raum des Tiegels zu vermindern. Zuletzt deckt man den Tiegel mit einem gewöhnlichen Deckel zu, und erhitzt hierauf den untern Theil des Schmelztiegels, in welchem das Antimon ist. Nach einiger Zeit läßt man den ganzen Apparat wieder erkalten, nimmt die Deckel weg und findet die Oberfläche des Metalls mit krystallinischem Dryd überzogen. Ein Pfund Antimon liefert höchstens zwei bis drei Quinte, wiederholt man aber diese Operation öfter, so wird sie endlich ergiebiger und jede Schmelzung giebt dann vier bis fünf Quinte. Die Operation gelingt besser, wenn man statt des Metalls ein Gemenge von Metall und Dryd oder selbst reines Dryd nimmt, in welchem Falle dann nur eine Sublimation erforderlich ist.

Das Antimonoryd kommt in der Natur ganz ähnlich wie die Spießglangblumen vor, und zwar zu Przibram in Böhmen; man findet es dort in weißen glänzenden Kry-

stallen. Zuweilen wird es von Antimonoxydsulphurid begleitet.

Wird das Antimonoryd auf nassem Wege dargestellt, so ist es weiß und sehr leicht, ist aber nicht mit Wasser verbunden. Das Kali vereinigt sich damit sehr leicht und bildet sowohl eine auflöbliche basische, als auch eine unlöbliche neutrale Verbindung. Natron und Ammoniak verhalten sich auf ähnliche Weise gegen dieses Dryd. *)

2048. Will man das Antimonoryd sehr fein zertheilt haben, in welchem Zustande es sich besonders für diese Reactionen eignet, so läßt man Salpetersäure auf das Metall einwirken, und wäscht nachher das erzeugte Dryd so lange aus, bis es nicht mehr sauer reagirt. Gewöhnlich erhält man es in diesem Zustande, wenn man Chlorantimon durch Wasser zerlegt. Es fällt anfangs ein Drydchlorid oder das sogenannte Algarothpulver nieder, welches man dann durch ein kohlensaures Alkali zerlegt. Die Kohlensäure entbindet sich, das Chlor vereinigt sich mit dem Alkali und das Dryd bleibt sehr fein zertheilt zurück.

Noch wohlfeiler kommt dieses Dryd bei folgender Bereitungsart zu stehen. Man pulverisirt das Antimon und bringt es in einen weiten Röstscherb, den man nun gelinde beim Zutritt der Luft erhitzt, wodurch das Metall sich oxydirt. Bei fortschreitender Drydation fängt die Masse plötzlich Feuer und die Verbrennung verbreitet sich durch die

schmilzt leicht; ist letzteres der Fall, so muß man die Masse erkalten lassen und aufs Neue pulverisiren.

Nach einiger Zeit geht das Rösten leichter, so bald nämlich die Masse in Folge der Bildung von Dryd minder schmelzbar geworden ist. In dem Maaße als das Rösten vorwärtschreitet, bildet sich antimonige Säure. Um diese wieder wegzuschaffen, schmilzt man die geröstete Masse mit 5 bis 6 Proz. Schwefelantimon. Der Schwefel desselben verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der antimonigen Säure und reducirt diese in Dryd. Sicherer ist es jedoch zu dieser Reduktion ein Gemenge von Antimonmetall mit Schwefelantimon zu nehmen. Man fügt dann das Metall im Überschusse und das Sulphurid in unzureichender Menge hinzu, wodurch man vermeidet, daß sich eine Verbindung von Schwefelantimon und Dryd bildet.

Das Antimonoryd enthält:

2 At. Antimon	=	1612,9	84,32
3 At. Sauerstoff	=	300,0	15,68
		<u>1912,9</u>	<u>100,00</u>

Antimonige Säure. (Lat. Acidum stibiosum. Franz. Acide antimonieux.)

2049. Die antimonige Säure ist weiß, unschmelzbar, feuerbeständig und wird durch Hitze allein nicht zersetzt. Mit Antimon zusammen erhitzt verwandelt sie sich in Dryd. Das Hydrat derselben ist weiß und röthet das Lakmus; im Wasser ist es unlöslich, ebenso in den Säuren, mit Ausnahme der konzentrirten Salzsäure. Mit den Basen verbindet es sich leicht.

Man bereitet diese Säure, wenn man Antimon mit Salpetersäure zusammenbringt und das sich bildende weiße Pulver dann gut ausfüßt. Das Produkt ist ein Hydrat von antimoniger Säure, welches 5,26 Proz. Wasser enthält. Durch Rothglühen kann es wasserfrei erhalten werden.

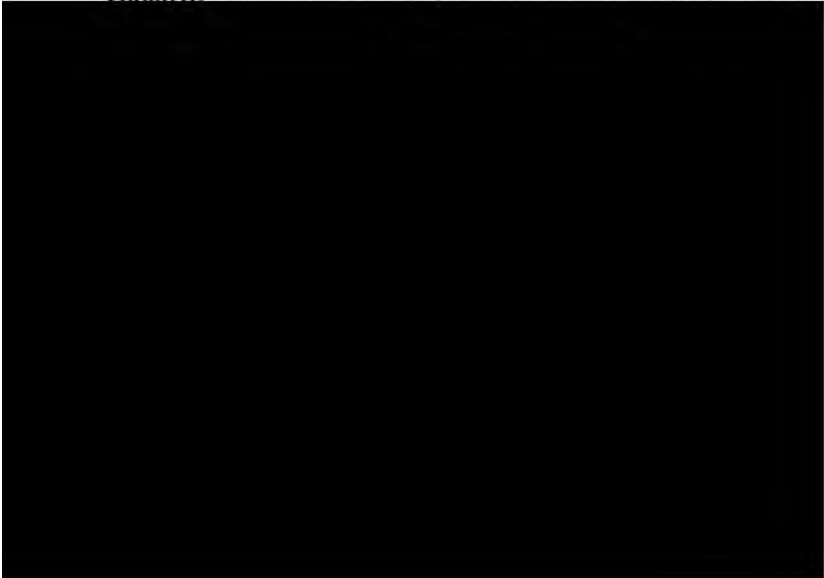
An diesen Eigenschaften erkennt man die antimonige Säure immer, allein sobald sie etwas Dryd beigemengt enthält, was gewöhnlich der Fall ist, wenn sie durch Salpetersäure

säure dargestellt worden, so zeigt sich ein abweichendes Verhalten.

Nach Proust schmilzt dieses Produkt nicht in der Rothglühhitze; es verflüchtigt sich aber demungeachtet und kleidet die Retorte mit weißen, nadelförmigen Krystallen aus. Sogar in der rückständigen pulverigen Masse sind noch krystallinische Gruppen wahrzunehmen, welche die Form und den Glanz der Antimonblüthe haben.

In der Salpetersäure löst sich diese Säure etwas auf, ebenso in der Salzsäure, aber in so geringer Menge, daß ein Quantum Salzsäure, welches 100 Thl. Antimonoryd auflösen kann, nicht mehr als 33 Thl. antimonige Säure aufnimmt. Das Wasser fället es ganz rein aus dieser Auflösung und nicht als Dryd-Chlorid. Auch durch Abdampfen wird die antimonige Säure wieder abgeschieden und krystallisirt dann in feinen, weißen und perlmutterglänzenden Nadeln.

Da diese Beobachtungen von Proust sehr genau sind, aber weder auf die antimonige Säure noch auf das Antimonoryd passen, so ist wohl anzunehmen, daß die Salpetersäure zuweilen ein antimonigsaures Antimonoryd bei ihrer Einwirkung auf Antimon erzeugt. Man kann also nur dann auf die Bildung von reiner antimoniger Säure rechnen, wenn die Salpetersäure nicht weiter auf diese Masse einwirkt.



Gießt man zu einer Auflösung der Antimonensäure in Salzsäure nur wenig Wasser, so bildet sich ein weißer Niederschlag von wasserhaltiger Antimonensäure; wird dagegen auf einmal viel Wasser zugefügt, so findet keine Fällung statt.

Die Antimonensäure enthält:

2 At. Antimon . . .	1612,9	76,34
5 At. Sauerstoff . .	500,0	23,66
	<u>2112,9</u>	<u>100,00</u>

Man erhält das Antimonensäurehydrat, wenn man Salpetersalzsäure auf Antimon einwirken läßt. Die Masse wird abgedampft, um den Säureüberschuß zu verjagen und dabei immer von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure zugegeben und zuletzt der Rückstand mit Wasser verdünnt. Die Antimonensäure scheidet sich nun als weißes Pulver ab, und wird sorgfältig ausgewaschen. Erhitzt man dieses Hydrat, so verliert es anfangs sein Wasser, später aber in der Rothglut giebt die Säure einen Theil Sauerstoff ab und wird antimonige Säure. Das Hydrat besteht aus 1 At. Säure und 2 At. Wasser und enthält in 100 Thl. 95 der erstern und 5 des Lettern.

Leichter läßt sich die Antimonensäure darstellen, wenn man das antimonisaure Kali durch Salpetersäure zersetzt. Der entstehende Salpeter wird durch Ausfüßen mit Wasser fortgeschafft und die Antimonensäure bleibt als Hydrat zurück. Will man diese Säure wasserfrei haben, so erhitzt man das Hydrat gelinde bis kein Wasser sich mehr entbindet.

Die Antimonensäure war den Alten unter dem Namen Mineralbezoar bekannt. Man erhielt dieses Präparat, indem man das Antimonchlorür so lange mit Salpetersäure erhitzte, bis Letztere keine Wirkung mehr darauf äußerte. Das Produkt wurde dann ausgefüßt und getrocknet und als schweißtreibendes Mittel angewendet. *)

*) Die Antimonensäure kommt auch in der Natur als Antimonocher vor, jedoch nur sehr sparsam als Überzug auf Antimonminern. — Ein Gemenge von Antimonensäure mit antimoniger Säure wird als gelbe Farbe in der Glas- und Porzellanmalerei benützt. N. u. E.

Antimonchlorid.

(Synon. Salzsaures Antimonoryd. Lat. Chlor-
retum antimonii. Butyrum antimonii. Franz.
Protochlorure d'antimoine.)

2051. Es ist weiß, krystallisirbar, schmilzt leicht und ist ziemlich flüchtig. Die butterartige Masse zerfließt an der Luft, indem sie nach und nach Feuchtigkeit anzieht. Giebt man plötzlich Wasser hinzu, so zersezt sie sich und bildet ein Drydchlorid, welches die Alten Algarothpulver nannten. Mit diesem Produkt entsteht auch Salzsäure, welche etwas vom Dryd aufgelöst hält. Enthält das Wasser Weinsäure, so findet diese Zersezung nicht statt, sondern es scheidet sich nur Antimonoryd ab, welches in der Weinsäure dann aufgelöst bleibt.

Das Chlorantimon löst sich in Salzsäure auf und bildet damit ein chlornasserstoffsaures Chlorid, welches vom Wasser nicht so leicht als das einfache Chlorid gefällt wird, besonders wenn man mit dem Wasser zugleich auch etwas Salzsäure zusetzt.

Die Auflösung des Antimonchlorides nannten die alten Chemiker flüssige Spießglangblut.

Dieses Chlorid besteht aus 1 At. Antimon = 806,4 und 3 At. Chlor = 663,9 und hat in 100 Thl. 51,85 A. und 45,15 Ch.

zehn Theile Salpeter und sechs Theile Antimon werden pulverisirt und wohl mit einander gemengt. Das Quecksilberchlorid muß beim Stoßen mit etwas Weingeist befeuchtet werden, damit es keinen Staub verbreiten kann. Das Gemenge wird hierauf in eine trockne Retorte gebracht und diese in den Ofen gesetzt. Man verbindet nun mit dem Halse derselben eine gläserne Vorlage, und erhitzt langsam. Das Feuer wird allmählig verstärkt bis die Reaktion zwischen den gemengten Substanzen beginnt. Diese kündigt sich endlich durch eine plötzliche Steigerung der Temperatur an und durch Dampfentwicklung an. Die Dämpfe reißen oft einen Theil des Gemenges mit fort und das Produkt wird dann, wenn man die Vorlagen nicht wechselt, verunreinigt. Um den Vorgang in der Retorte richtig verstehen zu können, muß man die Operation hinsichtlich ihrer Dauer in zwei Zeiträume eintheilen; im ersten findet die Bildung des Chlorides statt und während des zweiten geschieht die Trennung desselben von den übrigen Produkten. Das Antimon zerlegt das Quecksilberchlorid so bald die Temperatur hinreichend gesteigert worden und es wird dann Antimonchlorid, Quecksilberchlorür und freies Quecksilber oder vielmehr ein Antimonamalgam erzeugt, da von diesem Metall stets ein Überschuß vorhanden ist. Sobald die Entwicklung von Dämpfen aufhört, ist die Reaktion beendet und dann muß man das Antimonchlorid durch Destillation trennen; zu diesem Ende muß man, so lange die Flüssigkeit noch fließt, gut feuern und selbst die Hitze noch verstärken, wenn die Tropfen langsamer in die Vorlage gehen. Hat man zu schwach gefeuert, so verdichtet sich der Spießglanzbutter schon im Retortenhalse; in diesem Falle läßt man das Feuer ausgehen und schafft die verdichtete Masse aus dem Retortenhalse, indem man ihn rings herum mit einer glühenden Kohle erwärmt, wodurch das Chlorid flüßig wird und in die Vorlage fließen kann. Nachdem auf solche Weise der Hals gereinigt worden, feuert man aufs Neue, um die Destillation fortzusetzen.

Ist die Operation beendet, so erwärmt man die Vorlage um das Chlorid zu schmelzen und gießt es dann in eine Porzellanschale aus. Man bedeckt die Schale mit einer

Glasscheibe, um den Luftzutritt zu verhindern und läßt es darin erstarren. Es wird nun in Stücke zerbrochen und in einer Flasche mit Glasstöpsel, der mit Fett eingerieben worden, aufbewahrt.

2053. Man wandte ehemals sehr häufig zu diesen Präparate statt des Antimons das Schwefelantimon an. Es erzeugte sich in diesem Falle Antimonchlorid und Zinnober; durch Destillation kann das Chlorid vom Zinnober abgeschieden werden. Enthält das Gemenge überschüssiges Schwefelantimon, so bleibt dieses mit dem Zinnober in der Retorte zurück. Hat man aber einen Überschuss von Quecksilberchlorid angewendet, so wird Quecksilberchlorür erzeugt.

Man sollte eigentlich 12 Thl. Schwefelantimon und 17 Thl. Quecksilbersublimat nehmen, allein um einen kleinen Überschuss vom erstern zu haben nimmt man nur 16 Thl. davon. Die Operation ist ganz der vorigen gleich und erfordert auch dieselben Vorsichtsmaaßregeln. Selten ist jedoch das durch die erste Destillation erhaltene Antimonchlorid rein; man destillirt es deshalb zum zweiten mal. Die alten Chemiker nannten den bei dieser Bereitungsart des Chlorantimons erhaltenen Rückstand Spießglanzzinnober oder *Cinnabaris antimonii*.

2054. Robiquet untersuchte ein anderes, minder kostspieliges Verfahren, welches in einigen Fabriken üblich ist. Man läßt nämlich Königswasser auf Antimon einwirken; es

zeugen; im zweiten Falle dagegen würde ein Punkt eintreten, wo die Säure nicht kräftig genug mehr wirkte, und nun könnte die Auflösung ohne Erhitzung nicht mehr Statt finden. Sucht man aber das Gemenge durch wiederholtes Abgeben von Metall immer warm zu erhalten, so sättigt sich das Chlor vollkommen. Gegen das Ende der Operation muß ein Ueberschuß von Antimon bleiben und die Flüssigkeit öfter umgeschüttelt werden. Hat die Gasentbindung aufgehört, so läßt man die Auflösung sich etwas abklären und gießt sie dann in eine tubulirte Retorte. Diese wird in ein Sandbad gethan und mit einer tubulirten Vorlage verbunden. Man destillirt hierauf die Flüssigkeit und hört erst dann mit auf, wenn sie heftig zu stoßen beginnt. In der erkalteten Retorte, welche man verschließen muß, setzen sich kleine Krystalle ab, die Chlorblei sind und von einem Bleigehalt des Antimons herrühren. Die Flüssigkeit wird nun von den Krystallen abgegossen und in kleinen Retorten noch so weit abgezentrirt, bis das Chlorantimon in der Vorlage zu erstarrn anfängt. Diese wird dann gewechselt und die Destillation weiter fortgesetzt. Fast immer erhält man einen grauen Rückstand, der aus Algarothpulver und etwas Arsenik besteht, wenn nämlich das Antimon von Letzterem enthält.

Antimonoryd-Chlorid.

Synon. Basisch-salzsaurer Antimonoryd. Algarothpulver. Lat. Oxychloretum stibii, Stibium oxydatum submuriaticum. Pulvis algarothi. Franz. Oxichlorure d'antimoine.)

2055. Algaroth, früher Arzt und Chemiker, suchte dieses Präparat als Brechmittel. Man erhält es, wenn man zu einem Theil Antimonchlorid acht Theile Wasser setzt. Der Niederschlag wird filtrirt und ausgewaschen; die ablaufende Flüssigkeit ist sehr sauer und wurde ehemals in der Medizin als Vitriolgeist der Philosophen angewendet.

Das Algarothpulver ist im Augenblicke der Fällung weiß, klümperig und gleicht der geronnenen Milch. In der

Ruhe setzt es sich ab und wird grau und pulverig. Es ist im Wasser unauflöslich, wird aber durch kochendheißes Wasser, wenn man anhaltend damit auswäscht, verändert. In der Hitze schmilzt es zu einer milchigen Masse, welche beim Erkalten krystallisirt. Dieses Präparat besteht in 100 Thl. aus 82 Chlorantimon und 18 Antimonoryd.

Antimonüberchlorid. (Perchlorure d'antimoine.)

2056. Das Antimonüberchlorid entspricht der Antimonensäure. Man bereitet es, indem man trocknes Chlor über rothglühendes Antimon leitet. Das Metall verbrennt in diesem Gase mit Funkenprühen und bildet damit eine sehr flüchtige Flüssigkeit, welche Überchlorid ist. Es gleicht dieses dem Zinnchlorid (S. 1737) sehr. Durch Wasser wird es in Antimonensäure und Salzsäure verwandelt, woraus seine Zusammensetzung sich ergiebt.

Dieses Überchlorid ist farblos oder blaßgelb. Aus der Luft zieht es Wasser an und verwandelt sich in eine krystallinische Masse, welche als Hydrat dieses Chlorides anzusehen ist. Mit viel Wasser erwärmt es sich und wird milchig in Folge der Bildung von Antimonensäure, die sich niederschlägt.

Nach Rose enthält dieses Überchlorid

1 At. Antimon	=	806,4	42,15
5 At. Chlor	=	1106,5	57,85

Das Bromantimon schmilzt ungefähr bei 94° und kocht bei 270°. Es ist farblos, krystallisiert in Nadeln und zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. Durch Wasser zersetzt es sich und bildet ein Dryd-Bromid und reine Hydrobromsäure; wenn die Wassermenge hinreichend ist; im entgegengesetzten Falle hält diese Säure etwas Antimonoxyd zurück.

Das Bromantimon entspricht dem Chlorid und enthält 1 At. Antimon und 3 At. Brom oder in 100 Thl. 55,4 A. und 64,6 B.

Jodantimon. (Iodure d'antimoine.)

Erhitzt man Jod mit Antimon, so verbinden sich beide und geben ein dunkelrothes Jodid, welches in Berührung mit Wasser sich zersetzt und Dryd-Jodid nebst Jodwasserstoffsäure bildet; bald aber findet eine vollständigere Reaction statt und man erhält dann nur Jodwasserstoffsäure und Antimonoxyd.

Udterthalb Schwefelantimon. (Protosulfure d'antimoine.)

2058. Dieses Sulphurid ist unter allen Antimonarten diejenige, welche in größeren Massen in der Natur vorkommt. Es ist unter dem Namen von Grauspießglanzerz oder Antimonglanz bekannt und heißt im Handel roher Spießglanz (antimonium crudum); aus ihm wird allein das metallische Antimon dargestellt. Das künstlich bereitete Sulphurid ist wie das natürliche zusammengesetzt, ändert aber sein äußeres Ansehen nach der Bereitungseart. Auf trockenem Wege dargestellt, ist es grau, metallisch und blätterig; auf nassem Wege dagegen bereitet, erscheint es als rothes oder braunes Pulver.

Das Grauspießglanzerz kommt in größeren oder kleineren Säulen vor, welche stark metallisch glänzen und sich leicht pulverisiren lassen. *) Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 4,1 und 4,5. Oft kommt etwas Gold damit vor.

*) Es findet sich auf Gängen im Ur- und Übergangsgebirge meistens mit andern Schwefelmetallen, so z. B. Blei.

Seine Reinigung beruht auf der äußerst großen Schmelzbarkeit. Man erhitzt das Erz, dadurch schmilzt es und trennt sich von der Bergart, indem es flüssig wird und in diesem Zustand aufgefangen werden kann. Die ältern Chemiker schmelzten es in Retorten und fingen unter dem Namen von Spießglanzeßig etwas Wasser auf, welches entweder durch etwas Schwefelsäure oder schweflichte Säure verunreinigt war, die durch den Zutritt der Luft in die Apparate gebildet worden.

Das Schwefelantimon ist sehr leicht flüssig und in einem Gasstrom selbst etwas flüchtig. Durch Kohle wird es zersetzt und es bildet sich dann Schwefelkohlenstoff, der sich mit etwas Schwefelantimon verflüchtigt.

Durch Wasserstoff wird es vollständig reduziert. Mehrere Metalle, vorzüglich das Eisen entschwefeln es. Chlor zersetzt es in der Rothglühhitze und es bildet sich Antimonchlorid und Chlorschwefel.

Das Schwefelantimon wird durch Säuren leichter als das Antimonmetall angegriffen; die Salzsäure bildet damit Schwefelwasserstoff und löst es vollkommen auf. Durch Salpetersäure wird es in schwefelsaures Antimonoryd verwandelt; das Königswasser greift es heftig an und bildet damit Chlorantimon, während Schwefel frei wird, wenn nicht ein Ueberschuß von Salpetersäure vorhanden ist, wodurch der Schwefel in Schwefelsäure umgewandelt wird,

Mit kiesel-sauren Verbindungen schmelzen sie zusammen und färben das Glas. Durch Rösten werden sie vollkommen zer-
setzt; die Salzsäure löst schon bei gewöhnlicher Temperatur
den größten Theil des Drydes und etwas Sulphurid auf.

Dieses Sulphurid enthält

2 At. Antimon . . .	1612,8	72,77
3 At. Schwefel . . .	603,3	27,23
	<hr/> 2216,1	<hr/> 100,00

Doppelt-Schwefelantimon. (Deutosulfure d'antimoine.)

2059. Dieses entspricht der antimonichten Säure und
gleicht dem Kermes, obschon es etwas heller von Farbe ist.
Es läßt sich nicht auf trockenem Wege bereiten, weil es sich
im Feuer zersetzt und Anderthalb-Schwefelantimon nebst
freiem Schwefel bildet. Man erhält es, indem man antimö-
nichtsaurer Kali oder antimonichte Säure durch Schwefel-
wasserstoff zersetzt. Das antimonichtsaurer Kali wird in ver-
dünnter Salzsäure aufgelöst und durch die Flüssigkeit Schwe-
felwasserstoff geleitet, welcher das Doppelt-Sulphurid fäl-
let. Es besteht aus

1 At. Spießglanz . . .	806,4	66,7
2 At. Schwefel . . .	402,2	33,3
	<hr/> 1208,6	<hr/> 100,0

Dritthalb-Schwefelantimon. (Persulfure d'antimoine.)

2060. Man bereitet es, indem man das Antimonüber-
chlorid durch weinsteinsäurehaltiges Wasser zersetzt und die
Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff behandelt. Der ora-
niengelbe Niederschlag unterscheidet sich vom Kermes durch
seine blässere Farbe. In der Hitze zersetzt er sich, giebt zu-
erst hygrometrisches Wasser von sich, dann Schwefel und
zulezt bleibt Anderthalbschwefelantimon zurück. Das Dritt-
halb-Schwefelantimon enthält

2 At. Spießglanz . . .	1612,9	61,6
5 At. Schwefel . . .	1005,5	38,4
	<hr/> 2618,4	<hr/> 100,0

Dryd. Sulphuride des Antimon.

2061. Es giebt sehr verschiedene Verbindungen dieser Art. Das Spießglangglas, der Spießglangrubin, der Metallsafran, die Spießglangleber und der Kermes scheinen sämmtlich aus Antimonoryd und Sulphurid zu bestehen.

Diese Drydsulphuride sind schmelzbar, zersetzen sich beim Rösten und verwandeln sich in antimonichte Säure, während sich schweflichte Säure entbindet. Auch durch Schwefel werden sie zersetzt und in Schwefelantimon umgewandelt, wobei sich aber gleichermassen schweflichte Säure bildet.

Die Säuren, ja selbst mehrere organische Säuren lösen aus jenen Verbindungen das Antimonoryd auf.

2062. Spießglangglas. (*Vitrum antimonii. Verre d'antimoine.*) Röset man Schwefelantimon und schmelzt das Produkt in einem Tiegel, so erhält man ein hyacinthrothes Glas, welches aus Antimonoryd und Sulphurid besteht. Dieses Spießglangglas greift stets die Tiegel an und enthält daher etwas Kiesel-erde, Thonerde und Eisenoryd.

Die ältern Chemiker stellten dieses Präparat auf verschiedene Weise dar. Gewöhnlich rösteten sie das im Handel vorkommende Spießglanzerz, schmelzten den Rückstand und gossen ihn aus dem Tiegel. Durch unvollkommenes Rösten blieb im Glase noch Schwefelantimon; das sich ent-

man die Auflösung zur Trockne ab und gleßt nachher mit Salzsäure angesäuertes Wasser darauf, so löst sich alles Chlora-
ntimon auf und 8 bis 10 ja selbst 12 Proz. Kiesel-erde blei-
ben zurück. Nach Soubeiran enthält das künstliche Spieß-
glanzglas: Antimonoryd 91,5, Kiesel-erde 4,5, Eisenoryd 3,2,
Schwefelantimon 1,9; es ist sonach zwar kein eigentliches
Drydsulphurid, allein es reiht sich doch unmittelbar daran.

2062. Spießglanzrubin. So wurde ein Anti-
monoryd genannt, welches mehr Sulphurid enthält als das
vorige. Sechzehn Theile Antimonoryd und ein Theil Schwefel
geben einen etwas trüben aber klythrothen glässigen Ru-
bin. Auch mit einem Achtel oder selbst einem Sechstel Schwefel
bekommt man noch gut geschmolzene Rubine, die aber
dunkelfärbiger sind. Alle diese Reaktionen sind einander
gleich. Ein Antheil Dryd wird zersezt, bildet schwefelichstän-
res Gas und Schwefelantimon, und dieses verbindet sich
dann wieder mit dem unveränderten Dryde. Der Spieß-
glanzrubin enthält gewöhnlich 6—8 Atome Dryd auf 1 Atom
Sulphurid. *)

2064. Metallsafran. Dieser enthält noch mehr
Schwefelantimon als die vorigen. Man erhält ihn als un-
durchsichtige, glässige und dunkelrothe Masse durch Zusammen-
schmelzen von 2—3 Atomen Antimonoryd mit 1 Atom Sul-
phurid. Die ältern Chemiker bereiteten einen Metallsafran,
indem sie das Schwefelantimon mit der Hälfte Salpeter ver-
pufften und das Produkt nachher wohl auspufften.

2065. Spießglanzleber. Man bereitet sie durch
Zusammenschmelzen des Schwefelantimons mit der Hälfte
seines Gewichtes Salpeter. Die Schlacken werden abge-
sondert, ohne aber die Masse auszuwaschen.

Man gab diesen Namen häufig Verbindungen von Anti-
monoryd mit Sulphurid, welche mehr Schwefelantimon ent-
hielten als die Rubine. Schmelzt man ein oder zwei Atome
Schwefelantimon mit einem Atom Antimonoryd zusammen,

*) Der Spießglanzrubin, sowie auch das Spießglanzglas wird sehr häufig zur
Darstellung künstlicher Edelsteine u. d. des Topases, des Granates u. d.
benutzt.

so erhält man gleichfalls eine Schießganzleber, allein die mit Salpeter bereitete enthält offenbar mehrere Substanzen beigemengt, welche eine kräftige medizinische Wirkung haben müssen. Die Spießganzleber wird als Thierarznei vorzüglich angewendet.

2066. **Natürlicher Mineralhermes.** Diesen Namen gab man einem schönen braunrothen Antimonerz, welches in haarförmigen, undurchsichtigen, seidenglänzenden Krystallen vorkommt, und auch Rothspießganzerg oder Antimonblende heißt. Es wiegt 4,09 und ist nach Laproth und H. Rose ein eigentliches wasserfreies Drydsulphurid, indem es aus 2 At. Schwefelantimon und 1 At. Antimonoryd besteht und in 100 Thl. 69,9 vom Erstern und 30,1 vom Lettern enthält.

Mineralhermes und Spießganzgoldschwefel.
Synon. Lat. *Hermes mineralis* und *Sulphur auratum antimonii*. Franz. *Kermès minéral* und *Soufre doré d'antimoine*.)

2067. Der Mineralhermes ist ein pharmazeutisch-chemisches Präparat, welches ehemals sehr stark gebraucht wurde. Schon im Jahre 1720 wurde dessen Bereitungsart dem französischen Wundarzt Ligerie von der französischen Regierung abgekauft. Dieser war jedoch nicht der Entdecker die-

mon beschrieben hatte, so erkannte man bald die Identität beider und bereitete es nun nach Lemery's Vorschrift, der eigentlich den Kermes entdeckt und seine Bereitung genauer als Glauber beschrieben hatte.

2068. Nach Glauber kocht man eine Auflösung von kohlensaurem Kali mit Schwefelantimon und gießt zur Flüssigkeit Alkohol. Es entstehen dadurch zwei gesonderte Flüssigkeitsschichten, wovon die untere das überschüssige kohlensaure Kali in Wasser aufgelöst ist und die obere, aus Schwefelkalium und Kermes, in Alkohol aufgelöst, besteht. Man zieht die obere Schicht ab und destillirt sie. Der Rückstand ist Kermes, den man wohl abwäscht.

Lemery digerirte Schwefelantimon 24 Stunden lang mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali und kochte nach Verlauf dieser Zeit das Gemenge zwei Stunden lang; hierauf filtrirte er und ließ die durchgelaufene Flüssigkeit in einer Schale erkalten. Der Mineralkermes setzte sich nun ab. Dieses Verfahren befolgt man noch heute zu Tage.

Von jener Zeit an war die Aufmerksamkeit vieler Chemiker auf dieses Präparat gerichtet und dennoch ist man bis auf den heutigen Tag über seine Natur noch nicht ganz im Reinen. Wir lassen hier die verschiedenen Bereitungsarten folgen und werden zugleich die Resultate angeben, welche die von den Chemikern in dieser Beziehung angestellten Untersuchungen lieferten.

2069. Mineralkermes durch kohlensaure Alkalien. Unter allen Bereitungsarten ist dieses von Gluzel zuerst angegebene Verfahren das kostspieligste, liefert aber das schönste Produkt. Man nimmt 1 Thl. Schwefelantimon, 20—25 Thl. krystallisirtes kohlensaures Natron und 250 Thl. Wasser und kocht das Ganze eine halbe Stunde lang. Hierauf filtrirt man die Flüssigkeit und läßt sie in bedeckten Schalen erkalten, in welchen sich der Kermes niederschlägt. Dieser wird nun filtrirt, mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen und im Schatten getrocknet bei einer Temperatur, welche 25 oder 30° C nicht übersteigen darf.

Der also-bereitete Kermes ist ein schönes purpurrothes Pulver, von krystallinischem, sammtartigen Ansehen und

äußerst leicht. Um es unverändert aufzubewahren, muß man es gegen das Licht schützen, denn durch dessen Einwirkung wird es bald gelblich weiß und mehlartig. Henry der Sohn fand diesen Metallkermes zusammengesetzt aus:

Antimonoxyd	27,4 = 1 At.	27,2
Anderthalb Schwefelantimon . .	62,5 = 2 At.	63,2
Wasser und Verlust	10,1 = 12 At.	9,6
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Es enthält dieser Kermes auch noch eine Spur von Natron, die Henry nicht genauer bestimmte, was aber gerade ein schwierig zu erklärender Punkt ist.

2070. Es scheint, daß bei dieser Operation der größte Theil des kohlensauren Natrons keine besondere Wirkung äußert. Der wirksame Antheil giebt seine Kohlensäure an einen andern Antheil dieses Salzes ab und verwandelt es in anderthalbkohlensaures Salz. Es ist nun die Frage was aus dem Natron und dem Schwefelantimon wird?

Das Natron verwandelt sich in Schwefelnatrium und der Antheil Antimon, welcher seinen Schwefel abgetreten hat, wird Antimonoxyd. Das Schwefelnatrium löst nun in der Wärme einen Überschuß von Schwefelantimon auf, sowie das kohlensaure Natron Antimonoxyd auflöst. Beim Erkalten fallen dann beide zum Theil wieder heraus und dieses Gemenge ist der Mineralkermes.

Die rückständige Mutterlange enthält den Überschuß

man verfähret, so würde er es in Doppelt- oder. Über- Sulphurid verwandeln

Daraus scheint nun zu folgen, daß der Mineralkermes ein wasserhaltiges Drydsulphurid ist, welche Annahme aber noch einigem Zweifel unterworfen ist. Man darf keinen besondern Werth auf das stöchiometrische Verhältniß legen, welches zwischen dem Sulphurid und Dryd statt findet, denn hier braucht man nur ganz einfach zu berücksichtigen, daß das erzeugte Schwefelnatrium dem Antimonoryd proportional ist. Es ist klar, daß zwischen dem aufgelösten Schwefelantimon und dem Schwefelnatrium ein quantitatives Verhältniß existiren muß. Daraus folgt dann wieder, daß das gefällte Schwefelantimon zu dem sich gleichfalls absetzenden Antimonoryd im einfachen stöchiometrischen Verhältniß stehen muß.

2071. Man hat gefunden, daß dieser Metalkermes, wenn er lange mit kochend heißem Wasser ausgekocht worden, sein Dryd verlor und sich in reines Sulphurid verwandelte. Dieses Ergebniß läßt sich nur erklären, wenn man annimmt, daß das Dryd in Verbindung mit Natron niedergefallen ist. Da eine solche Verbindung in kochendem Wasser löslich, im kalten aber unlöslich wäre, so würde sie in der eisen Flüssigkeit aufgelöst seyn und beim Erkalten niedergefallen; es würde sich dadurch dieses Verhalten ganz einfach erklären, ohne daß man dabei eine Mitwirkung des Schwefelantimons anzunehmen gezwungen wäre. Hieraus ist dann auch leicht erklärlich, daß die Gegenwart des Natrons im Kermes durchaus nicht ohne Bedeutung ist.

Aus allem geht hervor, daß diese Art Kermes ein weit kräftigeres Arzneimittel seyn muß, als die übrigen Varietäten, welche kein Antimonoryd enthalten, denn die arzneiliche Wirkung beruht aller Wahrscheinlichkeit nach hauptsächlich auf der Anwesenheit des mit Natron verbundenen Antimonorydes, welches in warmen Flüssigkeiten etwas auflöslich ist.

Man kann sonach den eigentlichen Kermes als ein wasserhaltiges Drydchlorid betrachten, das etwas Natron enthält, oder auch als ein Gemenge von fein zertheiltem wasser-

ferhaltigem Antimonsulphurid und einer Verblüdung von Antimonoryd und Natron.

2072. Der Mineralkermes wird durch die Säuren angegriffen; es bilden sich dann Antimonorydsalze, während Schwefelwasserstoff fortgeht. Wendet man schwache Salzsäure oder nur saures weinsteinsaures Kali an, so bilden sich zwar auch Antimonorydsalze, aber es wird dann nur das schon vorhandene Dryd allein angegriffen. Das Sulphurid wirkt hier nicht ein, es sey denn, daß man sehr viel Säure anwende, oder solche lange damit kocht; allein auch in diesem Falle wird nur sehr wenig Sulphurid angegriffen.

Das Alkali wirkt lebhaft auf den Kermes und verwandelt ihn in eine gelbe Masse, welche sich bald von selbst in Antimonoryd oder antimonige Säure verwandelt.

Läßt man kohlensaures Kali auf Schwefelantimon wirken, so erhält man dieselben Resultate, allein die Ausbeute an Kermes ist größer, sowie auch in der Mutterlange mehr Schwefelantimon zurückgehalten wird. Der erhaltene Kermes ist minder schön. Man beobachtet hierbei übrigens dasselbe Mengenverhältniß, als wie bei Anwendung des kohlensauren Natrons.

2073. Mineralkermes durch kaustische Alkalien. Die Ähnlichkeit der Erscheinungen ließ oft die Produkte mit einander verwechseln, welche von der Einwirkung der Alkalien auf Schwefelantimon und der Reaction der

felt enthält Kaliüberschuß, Schwefelkalium, welches Schwefelantimon aufgelöst enthält und endlich Antimonoryd. Da sich viel Schwefelkalium gebildet hat, so fällt beim Erkalten wenig, ja oft gar kein Kermes nieder. Giebt man Salzsäure oder selbst nur Kohlensäure hinzu, so wird das Schwefelkalium zersetzt und dadurch das Schwefelantimon frei, welches als braunrothes kermesähnliches Pulver niederfällt. Der entstehende Schwefelwasserstoff zersetzt das aufgelöste Antimonoryd und erzeugt damit ein neues Quantum Schwefelantimon.

Bleibt die Flüssigkeit eine Zeit lang der Luft ausgesetzt, so verwandelt sich das vorhandene Antimonoryd in antimonige Säure. Diese veranlaßt dann wieder durch ihre Reaktion auf den Schwefelwasserstoff die Bildung von Doppelt-Schwefelantimon, und dadurch entsteht dann Goldschwefel. Ein Theil dieses Produktes bildet sich auch in Folge der Umwandlung des Einfachschwefelkaliums in Polysulphurid durch die Luft.

2074. Die Produkte variiren sehr, wenn man das quantitative Verhältniß der reagirenden Stoffe ändert. Wendet man zuviel Kali an, so erzeugt sich kein Kermes, denn der gelbe Rückstand ist nur Drydsulphurid. Beim Erkalten fällt aus der Flüssigkeit zuweilen ein Theil desselben gelben Pulvers nieder. Nur erst wenn man Säure hinzugiebt fällt ein braunrothes, wasserhaltiges Sulphurid und dann Goldschwefel nieder. Bei viel überschüssigem Kali erhielt man ohne Zweifel auch Antimonoryd und antimonige Säure mit Kali verbunden, und es würde sich dann nur Schwefelkalium auflösen, indem das Schwefelantimon vollständig zersetzt werden würde.

Das Alkali eignet sich also nicht zur Bereitung von Kermes, wenigstens muß man nur so viel anwenden, daß Ueberschuß von Schwefelantimon vorhanden ist, und mit viel Wasser operiren. Gewöhnlich nimmt man 2 Thl. Schwefelantimon, 1 Thl. Alkali und 30 Thl. Wasser.

Das Natrium verhält sich ganz auf dieselbe Weise.

2075. Kermes auf trockenem Wege. Die Alkalien reagiren in höherer Temperatur wieder anders auf das Schwefelantimon. Es bildet sich kein Antimonoryd mehr,

wohl aber antimonige Säure. Man darf wohl annehmen, daß das anfangs erzeugte Dryd, sich bei steigender Temperatur in antimonige Säure verwandelt. Charakteristisch für diese Reaction ist aber, daß ein Theil Schwefelantimon in Metall verwandelt wird.

Glüht man kohlensaures Kali und Schwefelantimon in einem Tiegel, so erhält man ein sehr flüssiges Produkt, welches nach dem Erkalten sich als starre grünlich gelbliche Masse darstellt, in der man einen Antimontkönig findet. Die Masse enthält Schwefelkalium, worin Schwefelantimon, antimonigsaures Kali und ein sich nicht immer gleich bleibender Uberschuß von kohlensaurem Kali aufgelöst ist. Kocht man dieselbe mit Wasser, so wird sie davon zum Theil aufgelöst. Die Auflösung enthält kohlensaures Kali, Schwefelkalium und einen Theil Schwefelantimon mit basisch-antimonigsaurem Kali. Es bleibt ein Rückstand, aus Schwefelkalium und saurem antimonigsaurem Kali bestehend.

Filtrirt man die kochende Auflösung, so erhält man beim Erkalten bisweilen einen Kermes von sehr schmutziger Farbe. Durch Säuren wird anfangs ein ähnlicher Niederschlag daraus gefällt, zuletzt aber entsteht Doppelt- oder selbst Dritthalb-Sulphurid, welche sowohl von der vorhandenen antimonigen Säure als auch von dem Kaliumpoly sulphurid herühren, daß durch die Einwirkung der Luft entstand.

sch Abtreten des Schwefels in Doppelt- oder Dritthalbphurid umändert. *)

Jodschwefelantimon. (Iodo-sulfure d'antimoine.)

2077 Henry und Garot stellten dieses Produkt her, indem sie gleiche Theile Jod und Schwefelantimon zu-

*) Man nehme 2 Thl. Schwefelantimon, 3 Thl. Schwefel und 6 Thl. gereinigte Pottasche und schmelze diese Menge im Tiegel bis es ruhig fließt; hierauf wird es ausgegossen, zerstoßen und mit Wasser angerocht; aus der filtrirten Lauge fällt dann bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure der Goldschwefel nieder.

Soll der Goldschwefel auf nassem Wege bereitet werden, so nehme man gleiche Theile Schwefelantimon und Schwefel und löse sie durch Kochen in einer hinreichenden Menge Aqkali- oder Natron-Lauge auf und fälle nachher aus der klaren Auflösung durch verdünnte Säuren den Goldschwefel. Dieser muß mit reinem Wasser sorgfältig ausgewaschen und dann im Schattem bei einer Temperatur von höchstens 25° C getrocknet werden.

Der Goldschwefel muß ein feines, feurig orangengelbes, geruch- und geschmackloses Pulver sein. In einer Glasröhre erhitzt, zerfällt er in Schwefel und schwarzes Schwefelantimon. An der Luft erhitzt, verbrennt er und hinterläßt Antimonoxid und antimonige Säure. In Aqkali löst er sich auf, ebenso in kochender Salzsäure unter Ausscheidung von Schwefel. An kochendes Wasser darf dieses Präparat keine saligen Theile mehr abgeben.

Nach H. Rose besteht der reine Goldschwefel aus 2 At. Antimon und 5 At. Schwefel und enthält in 100 Thl. 61.59 A. und 38.41 S. Ein Präparat von so bestimmter, sich stets gleichbleibender Zusammensetzung erhält man jedoch nur, wenn man das von Saltpetre entdeckte krystallisirte Schwefelantimon-Schwefelnatrium (antimon-schwefliches Schwefelnatrium) durch verdünnte Säuren zerlegt. Dieses Schwefelsalz wird folgendermaßen bereitet: Ein Gemenge von 4 Thl. pulverisirtem Schwefelantimon, 3 Thl. wasserfreiem schwefelsaurem Natron und 2 Thl. fein pulverisirter Holzkohle wird in einem bedeckten hessischen Tiegel anfangs schwach, nachher aber stark bis zum Schmelzen erhitzt und dabei öfters umgerührt und so lange geglüht, bis die Masse ruhig fließt. Diese wird nun ausgegossen, nach dem Erkalten pulverisirt und in einem eisernen Reßel in der 4—6fachen Gewichtsmenge kochenden Wassers aufgelöst und dann filtrirt. Sollte die Auflösung noch schwarz erscheinen und so selbst durchs Filter gehen, so fügt man etwa 1/3 vom Gewichte des angewandten Schwefelantimons Schwefel hinzu und kocht sie damit. Nach dem Filtriren wird die Flüssigkeit eingedampft und läßt während dieser Operation zuweilen etwas Kermes fallen, den man durch Filtriren abscheidet. Die abg dampfte Lauge liefert ungefähr 9 Thl. krystallisirtes Schwefelantimon-Schwefelnatrium, welches, durch Säuren zerlegt, den reinen Goldschwefel giebt. (S. Bucholz Theorie und Praxis der pharmazeutisch-chemischen Arbeiten umgearbeitet von Döbereiner.) N. u. C.

sammenrücken. Die anfangs schwärzliche Farbe des Gemenges geht bald in Rothbraun über. Beim Erhitzen bildet es rothe Dämpfe, welche sich wieder in rothe Blättchen verdichten. Es enthält 2 At. Antimon 23,2, 6 At. Jod 67,9 und 3 At. Schwefel 8,9.

Diese ganz eigenthümliche Verbindung ist den Drydchloriden anzureihen. Man könnte auch annehmen, daß das Jod als Hydriodsäure vorhanden wäre und so ein iodwasserstoffsaures Sulphurid bilde. Der bei der Bereitung erhaltene Rückstand scheint darauf hinzudeuten, daß Wasser zerfällt und Jodwasserstoffsäure gebildet wird. Die Verbindung ist sehr leicht schmelzbar und flüchtig. Sie zerfällt bei etwas höherer Temperatur und verliert dann ihr Jod. Mit Wasser liefert sie Salzsäure, Antimonoryd und Schwefel. Sie schmeckt widrig und stechend. Die Alkalien und Säuren wirken darauf ein, wie auf einfache Gemenge von Jod, Schwefel und Antimon. Durch Chlor werden sie in Chloride von Jod, von Schwefel und von Antimon verwandelt.

Selenantimon. (Seleniure d'antimoine.)

2078. Das Selen verbindet sich mit dem Antimon leicht zu einer metallähnlichen im Bruche krystallinischen Masse. Das Antimonoryd verhält sich zu diesem Selenid wie zu dem Sulphurid und bildet damit eine bräunlichgelbe, durchscheinende, glasartige Masse, die dem Spießglanzglase sehr ähnlich ist.

Das Eisen, Zink und Zinn fällen metallisches Antimon als reines Pulver daraus, welches zuweilen sich leicht von selbst entzündet.

Die Weinsäure schügt die Antimonoxydaufösungen sowohl gegen die Reaction des Wassers, sowie gegen die der Alkalien. Die letzteren fällen die einfachen Auflösungen, machen das Hydrat frei und lösen es dann wieder auf, wenn sie im Ueberschusse zugefügt werden. Auch die kohlensauren Alkalien fällen Drydhydrat.

2080. Schwefelsaures Antimonoryd. (Sulfate d'antimoine.) Man wendet es zuweilen bei der Bereitung des Brechweinsteins an. Um es darzustellen erhitzt man pulverisirtes Antimon mit überschüssiger Schwefelsäure. Beide reagiren heftig auf einander: es entbindet sich viel schweflichte Säure: und das Antimon verwandelt sich in ein gelblich graues Pulver, welches durch Abwaschen von der überschüssigen Säure befreit werden kann. Nach Soubeiran ist dieses drittel-schwefelsaure Antimonoryd aus 1 Th. der erstern und 1 Th. der letztern zusammengesetzt und hat in 100 Thl. 20 S. und 80 A.

2081. Arseniksaures Antimonoryd. (Arséniate d'antimoine.) Die Arseniksäure verbindet sich mit dem Antimonoryd zu einem weißen unauflöslchen Salz. Auf nassem Wege zubereitet ist es etwas in Salpetersäure auflöslch, löst sich aber vollkommen in concentrirter kochender Salzsäure auf. Nach dem Glühen ist das Salz in diesen Säuren unauflöslch; durch Kali wird es auf trockenem Wege vollständig zersetzt.

Antimonsaure Salze. (Antimoniates.)

2082. Alle sauren antimonfauren Salze sind unlöslch; von den neutralen antimonfauren Salzen sind das Kali- und Natronsalz ziemlich auflöslch, dagegen löst sich das Kalksalz nicht vollständig auf.

Im Feuer verlieren die antimonfauren Salze anfangs ihr Wasser und erleiden dann eine merkwürdige Veränderung. Berzelius fand nämlich schon im Jahre 1813, daß die stark erhitzten antimonfauren Salze, selbst bei abgehaltener

XIV. Antimon.

... ihre Farbe verändern. Ihr Ge-
... indem sie weder etwas aufnehmen
... ergluhen wurden sie durch Salz-
... dagegen lösen sie sich unzer-
... Da Berzelius diese Erscheinung
... Alkalien und Erden, noch in
... Mangan beobachten konnte, je-
... damals, daß dieselbe ihren Grund dar-
... he Gemische seyen, während die übr-
... darstellten, welche sich erst im Momente
... mit einander verbinden. Da man aber
... mehrere ähnliche Erscheinungen beob-
... zu zuletzt gezwungen, anzunehmen, daß
... welche bei gleicher quantitativer Zusam-
... verschiedene Eigenschaften besitzen, die Theil-
... im Innern der Masse verschieden geordnet
... Man nannte solche Verbindungen isomor-
... .

... neutralen antimonfauren Salzen enthält die
... mal mehr Sauerstoff als die Base. Die anti-
... monfauren Salze werden durch die schwächsten
... gelöst, denn sogar die Kohlensäure fället die Anti-
... Bringt man mit diesen Auflösungen Kalk- Wa-
... der Strontianwasser zusammen, so bildet sich ein stark
... er Niederschlag von antimonfauren alkalischen Erden.

anzuweisen hat. Berzelius stellte Untersuchungen dar über an.

Glüht man 1 Thl. Antimon und 6 Thl. Salpeter so stark, daß die Hitze dem Schmelzpunkte des Silbers gleich kommt, so erhält man einen Rückstand, bestehend aus saurem antimonsaurem Kali und aus salpetrichsaurem Kali. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser wird das letztere Salz weggeschafft und das saure antimonsaure Kali bleibt dann als Rückstand. Dieses besteht aus 1 At. Kali und 2 At. Antimonensäure oder in 100 Thl. aus 12,25 K. und 87,75 A.

Durch Kochendes Wasser verwandelt sich diese Verbindung in neutrales auflösliches und sehr saures unlösliches antimonäures Salz, welches letztere als weißes Pulver zu Boden fällt.

Das Neutralsalz wird durch Abdampfen in eine harth durchscheinende Masse verwandelt, die beim Austrocknen bestet und undurchsichtig wird. In kaltem Wasser löst sich diese schwierig, im heißen dagegen leicht auf. Dieses Salz enthält gleich viel Atome von jedem seiner Bestandtheile und in 100 Thl. 21,8 Kali und 78,2 Antimonensäure.

Ehedem hieß man die durch Verpuffung des Antimon mit Salpeter erhaltene Masse: nicht ausgewaschenes schweißtreibendes Spießglaß (*Antimonium diaphoreticum non ablutum*); das weiße ausgefüßte Pulver dagegen erhielt den Namen ausgewaschenes schweißtreibendes Spießglaß (*Antimonium diaphoreticum ablutum*). Man hat Grund anzunehmen, daß dieses Präparat immer auf gleiche Weise zusammengesetzt ist. Zwar sollen nach den alten Vorschriften 3 Thl. Salpeter auf 1 Thl. Antimon genommen werden, allein es ist dieß immer noch mehr Salpeter als man braucht. Zwei Theile Salpeter würden gewiß hinreichen.

Bringt man antimonäures Kali mit einer Säure zusammen, so wird wasserhaltige Antimonensäure daraus abgeschieden; diese hieß ehemals Spießglaßweiß (*ceruso d'antimoine*) oder Perlmaterie (*matière perlée de Kerkringius*).

Luft plötzlich erglühn und ihre Farbe antimoniate de
nicht bleibt jedoch dasselbe, indem es ein unlösliches Pulver,
noch abgeben. Vor diesem Erzeugnisse Baryt entzogen werden
säure zersezt, nach dem Glüh-

ändert in derselben auf. Das antimoniate de chaux.
weder in den antimonischen Salzen in Chlorcalcium, so wie
dem Blei und antimonischen Salzen, der sich nach einigen
glaubte Wap-Russa, stark am Glase adhärendes
in hätte, daß diese

gen nur bloße Gezeugetes Zink (Antimoniate de
des Erglühens) etwas im Wasser auflöslich und setzt
in der neuften Masse fest. Im Feuer verliert es Was-
achtete, so wie vor dem Löthrohr auf der Kohle wird es
in Verbir-

mensegezeugetes Manganoxydul (Antimo-
chen t. Oxide de manganése). Dieses Salz
seyn etwas im Wasser löslich; an der Luft verän-
ert weder im trocknen noch feuchten Zustande. Er-
scheint grau, und heftig geglüht zuletzt weiß.

Antimonisches Eisenoxydul. (Antimoniate
Oxide de fer.) Es ist weiß und erhält sich un-
verändert so lang es mit Flüssigkeit bedeckt ist. Beim Trock-
nen wird es gelblich grau und durch Glühen entläßt es Was-
ser und wird zuletzt roth. Mit dem Löthrohre auf Kohle be-
weilt, reducirt sich das Antimon und verflüchtigt sich.

saures Blei (Antimoniate de plomb).

Blei giebt mit antimonisaurem Kali einen vollkommen löslichen Niederschlag; beim sauren Salz noch weiß, wird aber durch Erhitzen vor dem Löthrohr auf Kohle zu Bleiantimon.

„ Antimonisaures Quecksilber (Antimonide mercure.) Gießt man antimonisaures Kali in eine Auflösung von Nysublimat, so erhält man anfangs keinen Niederschlag, allein nach einiger Zeit trübt sich die Mischung und es bildet sich ein gelblich grauer Präzipitat.

Antimonichtsaure Salze. (Antimonites.)

2087. Die Verbindungen der antimonichten Säure mit den Basen haben viele Ähnlichkeit mit den antimonisauren Salzen. Auch sie erglühen plötzlich beim Erhitzen.

Die meisten erhält man durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem man antimonichtsaures Kali durch andere Salze zersetzt. In den neutralen antimonichtsauren Salzen enthält die Säure viermal mehr Sauerstoff als die Base.

2088. Antimonichtsaures Kali. (Antimonite de potasse.) Um dieses Salz darzustellen, glüht man ein Gemenge von Kali und antimoniger Säure und wäscht dann die Masse mit kaltem Wasser um den Kaliüberschuß zu entfernen. Kocht man den Rückstand mit Wasser, so zerfällt derselbe in unlösliches antimonichtsaures Kali und in ein lösliches Neutralsalz. Letzteres ist farblos, schmeckt styptisch und reagirt alkalisch; es enthält 23 Kali und 77 antimonichte Säure.

Antimonichtsaurer Baryt (Antimonite de baryte). Er ist im Wasser wenig löslich und an der Luft unveränderlich. Man erhält ihn durch Vermengen einer kochenden Auflösung von antimonichtsaurem Kali mit einer kochenden Chlorbaryumauflösung. Der antimonichtsaure Baryt krystallisiert beim Erkalten in kleinen, silberglänzenden Nadeln.

Antimonfaurer Baryt (*Antimoniate de baryte.*) Es ist ein weißes im Wasser unlösliches Pulver, welchem durch Salpetersäure aller Baryt entzogen werden kann.

Antimonfaurer Kalk (*Antimoniate de chaux.*) Tröpfelt man antimonfaures Kali in Chlorkalcium, so bildet sich ein bleibender Niederschlag, der sich nach einigen Stunden in ein krystallinisches, stark am Glase adhärirendes Pulver verwandelt.

2084. **Antimonfaures Zink** (*Antimoniate de Zinc.*) Es ist weiß, etwas im Wasser auflöslich und setzt sich krystallinisch am Glase fest. Im Feuer verliert es Wasser und wird gelb; vor dem Löthrohr auf der Kohle wird es nicht reducirt.

Antimonfaures Manganoxydul (*Antimoniate de protoxide de manganése.*) Dieses Salz ist weiß und etwas im Wasser löslich; an der Luft verändert es sich weder im trocknen noch feuchten Zustande. Erhitzt wird es grau, und heftig geglüht zuletzt weiß.

Antimonfaures Eisenoxydul (*Antimoniate de protoxide de fer.*) Es ist weiß und erhält sich unverändert, so lang es mit Flüssigkeit bedeckt ist. Beim Trocknen wird es gelblich grau und durch Glühen entläßt es Wasser und wird zuletzt roth. Mit dem Löthrohre auf Kohle behandelt, reducirt sich das Antimon und verflüchtigt sich.

Antimonisches Blei (Antimoniate de plomb). Das salpetersaure Blei giebt mit antimonischem Kali einen eisen im Wasser vollkommen löslichen Niederschlag; beim trocknen bleibt das Salz noch weiß, wird aber durch Erhitzen gelb und vor dem Löthrohr auf Kohle zu Bleiantimon oxydirt.

2086. **Antimonisches Quecksilber (Antimoniate de mercure.)** Gießt man antimonisches Kali in eine Auflösung von Ärsbsublimat, so erhält man anfänglich keinen Niederschlag, allein nach einiger Zeit trübt sich die Gemenge und es bildet sich ein gelblich grauer Präzipitat.

Antimonichtsaure Salze. (Antimonites.)

2087. Die Verbindungen der antimonichten Säure mit den Basen haben viele Ähnlichkeit mit den antimonischen Salzen. Auch sie erglühen plötzlich beim Erhitzen.

Die meisten erhält man durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem man antimonichtsaures Kali durch andere Salze ersetzt. In den neutralen antimonichtsauren Salzen enthält die Säure viermal mehr Sauerstoff als die Basis.

2088. **Antimonichtsaures Kali: (Antimonite de potasse.)** Um dieses Salz darzustellen, glüht man in Gemenge von Kali und antimoniger Säure und wäscht dann die Masse mit kaltem Wasser um den Kaliüberschuß zu entfernen. Kocht man den Rückstand mit Wasser, so zerfällt derselbe in unlösliches antimonichtsaures Kali und in lösliches Neutralsalz. Letzteres ist farblos, schmeckt styptisch und reagirt alkalisch; es enthält 23 Kali und 77 antimonichte Säure.

Antimonichtsaurer Baryt (Antimonite de baryte). Er ist im Wasser wenig löslich und an der Luft unveränderlich. Man erhält ihn durch Vermengen einer kochenden Auflösung von antimonichtsaurem Kali mit einer kochenden Chlorbariumauflösung. Der antimonichtsaure Baryt krystallisirt beim Erkalten in kleinen, silberglänzenden Nadeln.

Antimonichtsaurer Kalk (*Antimonite de chaux*). Er ist ein weißes krystallinisches und im Wasser schwer lösliches Pulver.

2089. **Antimonichtsaures Mangan, Eisen und Zink** (*Antimoniates de manganèse, de fer et de Zinc*). Sie sind den antimonischen Salzen sehr ähnlich, aber im Wasser leichter löslich als diese.

Antimonichtsaures Kobalt. Es ist leichter im Wasser auflöslich als das antimonische Salz, allein nicht krystallisirbar; filtrirt und getrocknet erscheint es als eine blaß-rotthe erdige Masse. Erhitzt wird es olivengrün und entläßt sein Wasser.

2090. **Antimonichtsaures Blei** (*Antimonite de plomb*). Es gleicht ganz dem antimonischen Blei.

Antimonichtsaures Kupfer (*Antimonite de cuivre*). Es ist grasgrün und wird in der Hitze pistaziengrün. Basisches antimonichtsaures Kali bildet mit neutralen Kupferauflösungen einen Niederschlag, der dem arsenichtsauren Kupfer ganz ähnlich ist. Im Feuer färbt sich derselbe dunkelbraun, zerrieben aber erscheint er gräulich grün.

Antimonlegirungen.

2091. Das Antimon kann sich mit allen übrigen Me-

2092. **Spießglas und Kalium.** Bauxellin und zuerst, daß Antimon, welches mit alkalischen Flußmitteln reducirt worden, die Eigenschaft besitzt, das Wasser zu zerlegen und Wasserstoff daraus zu entbinden. Wird Antimon mit Kali und Kohle geglüht, so entsteht fast immer eine Legirung von Antimon und Kalium. Diese Legirung aber kann mehr oder weniger Kalium enthalten. Zuweilen enthält es so viel, daß es sich von selbst entzündet, wenn es mit feuchter Luft oder feuchtem Papier in Berührung kommt. Die entzündliche oder pyrophorische Eigenschaft wird allgemein erhöht, wenn man bei der Reduktion Kohle im Ueberschuß nimmt, wodurch dann die Legirung sehr porös wird.

Geoffroy erhielt ein sehr entzündliches Produkt, indem er bei nicht allzuhoher Temperatur 1 Thl. Antimonsäure mit 3 Thl. schwarzer Seife glühte. Man giebt dasselbe nach und nach in einen rothglühenden Tiegel. Es bläht sich auf und entzündet sich. Sobald das Gemenge zu brennen anfängt, bedeckt man den Tiegel und verstärkt das Feuer bis er selbst heftig glüht. Nach dem Erkalten findet man im Tiegel eine schwarze, gleichartige poröse Masse, in der man jedoch keine Metallsur entdeckt. Öffnet man den Tiegel, so wird die Masse in Form einer Feuergarbe herausgeworfen, indem sie glühende Kugeln nach allen Seiten hinausbleubert. Tritt diese Erscheinung nicht von selbst ein, so kann sie durch einen Wassertropfen leicht hervorgerufen werden.

Serullas untersuchte diese Legirungen in der letzten Zeit und wendete sehr einfache Methoden zur Darstellung derselben an. Er stellte so leicht detonirbare Gemische dar, daß an dieselben zur Entzündung des Pulvers unter Wasser anwenden könnte: Die vollkommen geschmolzenen und wohl ganz befreiten Kaliumlegirungen können das Kalium in vielen Fällen ersetzen und verdienen deshalb von den Chemikern beachtet zu werden.

2093. Wird Brechweinstein stark erhitzt, so reducirt sich das Antimon, es bildet sich kohlensaures Kali und Kohle

ist im Überschusse vorhanden. Setzt man dieses Gemenge nun einer starken Glühbirge aus, so bildet sich eine mit Kohle gemengte Legirung von Kalium und Antimon. Will man diese Masse zu einem Könige zusammenschmelzen, so zerstört man einen Theil der Kohle durch Rösten an der Luft oder fügt ein Sechstel vom Gewichte des Brechweinsteins Salpeter hinzu; durch Glühen wird das Gemenge dann in eine wohl geschmolzene Legirung von Kalium und Antimon verwandelt.

Nimmt man Antimonmetall und Weinstein, der so lange kalzinirt worden, bis er die Hälfte seines Gewichtes verloren hat, und glüht man beide zu gleichen Theilen gemengt stark roth, so erhält man eine geschmolzene Legirung; diese ist dem Antimon ähnlich, ist schwärzlich grau, minder spröde und zersetzt das Wasser unter Entbindung von Wasserstoff. In feuchter Luft brennt dieselbe, und sprüht bisweilen Funken. Das Quecksilber zersetzt diese Legirung, indem es sich mit dem Kalium verbindet.

2094. Mengt man Kohle mit der zu glühenden Masse, so wird das Produkt sehr pyrophorisch und entzündet sich schon an der Luft mit Detonation. Man muß aus Vorsicht den Tiegel nicht eher öffnen als bis er erkaltet ist, weil sonst die Detonation Gefahr bringen könnte.

Um dieses Produkt darzustellen mengt man 75 Thl.

rath zusammen gegläht, geben ein äußerst detonirendes Produkt.

Antimon und Natrium. Diese Legirungen werden auf ähnliche Weise wie die vorhergehenden bereitet, indem man kohlensaures Natron, Kohle und Antimon zusammen im Feuer behandelst.

2095. **Antimon und Eisen.** Diese Legirung ist sehr spröde, hart, weiß und etwas magnetisch. Man erhält dieselbe, wenn man Antimon im Überschusse mit Eisen einer hohen Temperatur aussetzt; Es bildet sich ein schmelzbares Metallgemisch von 1 At. oder 70 Thl. Antimon und 1 At. oder 30 Thl. Eisen. Nimmt man mehr Eisen, so wird die Legirung dadurch noch härter und zeigt dann eine bemerkenswerthe Eigenschaft; sie giebt nämlich Funken, wenn sie stark angefeilt wird. Reaumur, welcher diese sonderbare Thatsache zuerst beobachtete, erzeugte seine Legirung mit zwei Theilen Eisen und einen Theil Antimon.

Die ältern Chemiker reduzirten häufig das Schwefelantimon durch Eisen; dadurch erhielten sie eisenhaltiges Antimon, welches sie wieder mit Salpeter verpufften und ein Präparat erhielten, welches aus antimonsaurem Kali und Eisenoryd bestand. Es war unter dem Namen von Antihæcticum Poterii bekannt,

Antimon und Zink. Diese Legirung ist spröde, stahlgrau, hart und sehr brennbar,

2096. **Antimon und Zinn.** Es ist der zinnhaltige Spießglanzkönig der Alten. Diese Legirung ist silberweiß, sehr spröde und behält ihre Politur in der Luft sehr gut. Enthält sie wenig Antimon, so ist sie noch ziemlich dehnbar und läßt sich in dünne Platten auswalzen. Die zum Rotenstich angewendeten sind ungefähr eine Linie dick. Man wendet eine andere Legirung zu Löffeln an, sie ist aber spröder und enthält mehr Antimon. Diese Legirungen sind ganz unschädlich, denn das Antimon kann sich in den Säuren nicht auflösen, so lange Zinn damit verbunden ist. *)

*) Die Zinnsießer bedienen sich des Antimons, um das Zinn zu härten. N. u. E.

Verpufft man das Antimonzinn mit Salpeter, so erhält man ein Gemenge von antimon- und zinnsaurem Kali, welches unter dem Namen von zinnhaltigem, schweißtreibenden Spießglanz bekannt ist.

Analyse antimonhaltiger Körper.

2097. Man bestimmt das Antimon bei Analysen quantitativ theils als antimonige Säure, selten aber als Schwefelantimon. Besser ist es, letzteres durch Wasserstoff zu reduciren und das erhaltene Metall zu wägen. Wägt man das Schwefelantimon, so muß es zuvor scharf getrocknet werden, weil es sehr hygrometrisch ist. Auch als Drydchlorid oder Algarothpulver kann man das Antimon quantitativ bestimmen. Bei genauen Versuchen ist es jedoch immer besser diese Antimonverbindungen durch Wasserstoff zu Metall zu reduciren.

Die Anwesenheit des Antimons macht die Analysen keineswegs schwierig. Die Dryde und Sulphuride werden durch Wasserstoff reducirt und im ersten Falle das erzeugte Wasser durch Chlorcalcium und im zweiten der entstehende Schwefelwasserstoff durch saures essigsaures Blei absorbirt.

2098. Die Chloride, Bromide und Antimonosalze werden mit weinsteinsäurehaltigem Wasser versetzt, wodurch die Antimonoxyde auflöslich werden. Hierauf läßt man Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit streichen, sammelt das erzeugte Schwefelantimon und zerlegt es durch Wasserstoff.

früher gezeigt, daß man die Fällbarkeit des Antimonchlorids durch Wasser nicht anwenden kann, weil ein Gemenge von Zinnchlorid und Antimonchlorid durch Wasser dergestalt zerfällt, daß sowohl Drydchlorid von Antimon als auch von Zinn niederschlägt, weil die an sich zwar sehr schwache Reaktion des Wassers auf das Zinnchlorid sehr durch die Anwesenheit des Antimonchlorides begünstigt wird.

Chaudet gab ein genaues, obgleich etwas langwieriges Verfahren zur Trennung beider Metalle an. Man schmelzt nämlich die Legirung unter Kohlen mit so viel Zinn zusammen, daß wenigstens 20 Thl. Zinn auf 1 Thl. Antimon vorhanden ist. Man verwandelt die erhaltene Legirung durch Walzen oder Schlagen in dünnen Blättern und kocht diese nun ein paar Stunden lang mit überschüssiger Salzsäure. Dadurch wird das Zinn aufgelöst und das Antimon bleibt in Pulverform zurück. Dieses setzt sich ab, wird ausgefüßt und gewogen. Die Anwesenheit von Blei soll nach Chaudet diese Reaktion nicht ändern; übrigens kann dieses Metall auch besonders bestimmt werden, weil es sich in der Salpetersäure leicht auflöst, während das Antimon als antimoniige Säure nicht von dieser Säure aufgenommen wird. Die Auflösung wird dann durch Schwefelsäure gefällt.

Gay-Lussac wendet eine einfachere Methode an. Er löst die Legirung in Salzsäure auf und giebt nach und nach etwas Salpetersäure hinzu, um die Auflösung des Antimons zu beschleunigen. In die Auflösung, die einen Salzsäureüberschuß haben muß, stellt man ein Zinnblech, welches sich bald mit Antimon bedeckt, weil dieses dadurch als schwarzes metallisches Pulver heraus gefällt wird. Die Fällung wird beschleunigt, wenn man den Kolben im Wasserbade erhitzt. Das gefällte Antimon muß gewaschen, getrocknet und gewogen werden. Hätte man statt einer Legirung eine Auflösung beider Metalle in Salzsäure zu analysiren, so müßte man mit der Flüssigkeit zwei Operationen vornehmen. Erstens einen Theil derselben durch Zinn fällen, um den Antimongehalt zu bestimmen, und zweitens aus einem andern Theil durch Zinn beide Metalle zugleich niederschlagen. zieht man die erhaltene Antimonmenge von dem Gewichte

.....

Capitel XV.


**Chrom. Vindre Verbindungen und Salze
dieses Metalls.**

Chrom.

(Synon. Lat. Chromium. Franz. Chrome.)

2102. Dieses Metall wurde im Jahre 1797 durch Bauquelin im natürlichen chromsauren Blei oder rothen Bleierz von Sibirien entdeckt. Später fand man es auch im Chromeisenstein aus dem Vardepartement. Da dieser in größern Massen vorkommt, so eignet er sich ganz zur technischen Anwendung. Seitdem entdeckte man diese Miner auch in Amerika, Steyermark und Norwegen.

Das Chrom bildet viele gefärbte Verbindungen, von denen mehrere eine äußerst nützliche Anwendung in den Künsten fanden. Das chromsaure Blei liefert ein treffliches Gelb für die Maler und Rattendrucker. Das Chromoryd giebt



Säuren im concentrirtesten Zustand und Kochend, wie Salpetersäure, Königswasser und Schwefelsäure greifen es nur schwer an.

Auf trockenem Wege wissen dagegen die Alkalien leicht darauf ein, wenn zugleich Sauerstoff damit in Berührung ist. Man wendet zu dem Ende gewöhnlich die kohlensauren oder salpetersauren Alkalien an; auch die chlorsauren oxydiren es leicht. Es bildet dann Chromsäure und chromsaure Salze, indem es den Sauerstoff der Luft oder den der Säuren aus den angewandten Salzen absorbiert.

Man kann dieses Metall nur schwierig rein darstellen. Erhitzt man nämlich Chromoxyd, welches fest in einen kohlengefüllten Ziegel gestampft worden, so findet man nur da etwas metallisches Chrom, wo das Oxyd die Kohle berührte; um es daher zu reduciren muß man es mit Kohle mischen. Das passendste Verhältniß ist 10—12 Proz. Kohle auf 100 Thl. Oxyd. Allein man erhält dann immer nur entweder ein Gemenge von Metall und Kohle oder auch Kohlenchrom.

Das Chrom findet sich oxydirt im Smaragd, Diallag, Serpentin, Rubin und Pyrop. Man kennt ferner zwei natürliche Chromeisenerze, das chromsaure Blei (rothes Bleierz), das Doppelsalz von chromsaurem Kupfer und Blei (Bauquelinitt), und von chromsaurer Magnesia und Thonerde. Auch im Meteoreisen will man Chrom gefunden haben.

Man erkennt dieses Metall leicht an der grünen Farbe, welche es, vor dem Löthrohre behandelt, den Glüssen ertheilt; da aber beigemengte andere Substanzen die schöne Farbe dieser Glasflüsse verändern können, so ist es besser die Probe mit Alkalien vor dem Löthrohre oder im Ziegel zu machen. Man erhält dann durch Auflösung der geglühten Masse eine stark gelbe Flüssigkeit.

Chromoxydul. (Protoxide de Chrome.)

2103. Dieses Oxyd ist schön grün und zwar um so dunkler, je stärker es bei seiner Darstellung geglüht worden; zuweilen es ist es auch blaulich. Es kann nur äußerst schwer

+++++

als Hydrat erscheint es
wenn man dessen Salze

von Säuren fast gar nicht
Hydrat sehr leicht löslich. Das
in Alkalien nicht auf, wah-
ebenfalls leicht auflöst.

Chrom. P

zeugt es nicht, der Kohlenstoff aber
temperatur. Der Schwefel wirkt nicht
Schwefelkohlenstoffdämpfe dagegen verwand-
Chrom.

(S)

Bege lösen die Alkalien etwas Drydhydrat
Verbindung ist so schwach, daß schon Sied-
zerseht.

Da

Bl

ir

in Rothglut verwandeln die Alkalien und ihre
Chromoxyd in Säure und bilden sonach chrom-
Säure. Wenn die alkalischen Salze durch ihre Säure
Deydation bewirken, so geschieht sie durch die
allein nur durch Mitwirkung der Luft. Die alkali-
Erden wirken auf gleiche Weise.

Wird das Dryd mit kiesel-sauren und bor-sauren Sal-
erhitzt, so färbt es diese smaragdgrün; häufig löst es
aber in jenen gar nicht auf. Es zeigt sich dieß oft
beim Einbrennen auf Porzellan, ja selbst im Scharffeuer.

• das Chromoryd bis zum Rothglühen, so eine Feuerscheinung, ohne daß jedoch eine siche Veränderung damit voringe. Es wird unlöslich in Säuren. Um ihm diese Löslichkeit geben, muß man es mit concentrirter Schwefelsäure kochen.

Das Chromorydul spielt sowohl die Rolle einer Basis als einer Säure, und verhält sich überhaupt in vielen Fällen wie das Eisenoryd. Es enthält 2 At. Chrom = 706,6 3 At. Sauerstoff = 300 oder in 100 Thl. 70,11 Chr. 29,89 S.

Das Chromorydul läßt auf mehrfache Weise dargestellt werden; immerhin aber gründen sich diese Bereitungen auf die Reduktion der Säure in Drydul.

2101. Glüht man chromsaures Quecksilberorydul, so bleibt als Rückstand schönes Chromorydul und es entbindet Quecksilber und Sauerstoff. Auf diese Weise bereitet man das Dryd theuer zu stehen, allein in Porzellanfabriken zieht man diese Methode doch vor. Man erhält dadurch nicht immer ein gleiches Produkt, denn bald ist es grün, bald spielt es mehr oder weniger in's Braune.

Man bereitet das chromsaure Quecksilberorydul durch Auflösen einer Auflösung von etwas saurem salpetersaurem Quecksilberorydul mittelst einer Lösung von chromsaurem Kali, welche so weit verdünnt worden, daß sie nur 3—10° Baumé zeigt. Man gießt das chromsaure Salz nach und nach in den Quecksilbersalpeter und läßt zuletzt einen Ueberschuß von diesem; dadurch erhält man das chromsaure Quecksilber ganz rein.

Giebt man dagegen zum Quecksilbersalz einen Ueberschuß von chromsaurem Kali, so erhält man zugleich auch etwas salpetersaures Quecksilber nebst etwas mangansaurem Quecksilber. Das erstere rührt von der Reaktion des Wassers auf das Quecksilbersalz her; das mangansaure Salz entsteht vom Mangan, welches gewöhnlich in dem Chromorydul vorhanden ist und bei der Behandlung desselben mit Salpeter dessen Bildung veranlaßt. Indem man dem Quecksilber

geschmolzen und reduzirt werden. Als Hydrat erscheint es graulich-grün. Man erhält dasselbe, wenn man dessen Salze durch Ammoniak zerlegt.

Das geglühte Dryd wird von Säuren fast gar nicht angegriffen; dagegen ist das Hydrat sehr leicht löslich. Das wasserfreie Dryd löst sich auch in Alkalien nicht auf, während das Hydrat sich darin ebenfalls leicht auflöst.

Der Wasserstoff reduzirt es nicht, der Kohlenstoff aber nur bei sehr hoher Temperatur. Der Schwefel wirkt nicht darauf ein, die Schwefelkohlenstoffdämpfe dagegen verwandeln es in Schwefelchrom.

Auf nassem Wege lösen die Alkalien etwas Drydhydrat auf, allein die Verbindung ist so schwach, daß schon Siedhize sie wieder zerlegt.

In der Rothglut verwandeln die Alkalien und ihre Salze das Chromoxyd in Säure und bilden sonach chromsaure Salze. Wenn die alkalischen Salze durch ihre Säure diese höhere Drydation bewirken, so geschieht sie durch die Alkalien, allein nur durch Mitwirkung der Luft. Die alkalischen Erden wirken auf gleiche Weise.

Wird das Dryd mit kiesel-sauren und bor-sauren Salzen erhitzt, so färbt es diese smaragdgrün; häufig löst es sich aber in jenen gar nicht auf. Es zeigt sich dieß oft beim Einbrennen auf Porzellan, ja selbst im Scharffener.

Erhitzt man das Chromoxyd bis zum Rothglühen, so tritt plötzlich eine Feuerscheinung, ohne daß jedoch eine andere chemische Veränderung damit vorgehe. Es wird durch nur unlöslich in Säuren. Um ihm diese Löslichkeit aber zu geben, muß man es mit concentrirter Schwefelsäure erhitzen.

Das Chromoxydul spielt sowohl die Rolle einer Base als auch einer Säure, und verhält sich überhaupt in vielen Aeußen wie das Eisenoxyd. Es enthält 2 At. Chrom = 708,6 + 3 At. Sauerstoff = 300 oder in 100 Thl. 70,11 Chrm. + 29,89 S.

Das Chromoxydul kann auf mehrfache Weise dargestellt werden; immerhin aber gründen sich diese Bereitungsverfahren auf die Reduktion der Säure in Oxydul.

2104. Glüht man chromsaures Quecksilberoxydul, so bleibt als Rückstand schönes Chromoxydul und es entbindet Quecksilber und Sauerstoff. Auf diese Weise bereitet man das Oxyd theurer zu stehen, allein in Porzellanfabriken zieht man diese Methode doch vor. Man erhält dadurch nicht immer ein gleiches Produkt, denn bald ist es schön grün, bald spielt es mehr oder weniger in's Braune.

Man bereitet das chromsaure Quecksilberoxydul durch Auflösen einer Auflösung von etwas saurem salpetersaurem Quecksilberoxydul mittelst einer Lösung von chromsaurem Kali, welche so weit verdünnt worden, daß sie nur 8—10° Baumé zeigt. Man gießt das chromsaure Salz nach und nach in den Quecksilbersalpeter und läßt zuletzt einen Überschuß von diesem; dadurch erhält man das chromsaure Quecksilber ganz rein.

Giebt man dagegen zum Quecksilbersalz einen Überschuß von chromsaurem Kali, so erhält man zugleich auch etwas salpetersaures Quecksilber nebst etwas mangansaurem Quecksilber. Das erstere rührt von der Reaktion des Wassers auf das Quecksilbersalz her; das mangansaure Salz aber entsteht vom Mangan, welches gewöhnlich in dem Chromsauren vorhanden ist und bei der Behandlung desselben mit Salpeter dessen Bildung veranlaßt. Indem man dem Quecksilber

silberfalze etwas überschüssige Säure zugebt, verhindert man die Bildung beider Salze.

Dulong fand, daß die verschiedenen Farbensnancen, welche das chromsaure Quecksilber zeigt, der Gegenwart des basischen Quecksilbersalzes oder des mangansauren Quecksilbers im Niederschlage zuzuschreiben ist. Ersteres kann zwar keinen Einfluß auf die Reinheit des aus dem Niederschlage dargestellten Chromoryduls äußern, dagegen verunreinigt das Letztere dieses, indem nach dem Glühen Manganoryd zurückbleibt. Dulong nimmt übrigens an, daß wenn dieses Dryd in geringer Menge vorhanden ist, es wesentlich zur Erzeugung einer schönen grünen Farbe auf Porzellan beitrage. Wenigstens so viel ist ausgemacht, daß das auf folgende Weise dargestellte Drydul sich für die Porzellanmalerei nicht so gut eignet.

Behandelt man chromsaures Kali durch concentrirte und kochende Salzsäure oder mit einem Gemenge von Salzsäure und Alkohol, so erhält man Chlorchrom, aus welchem man durch Ammoniak oder durch kohlensaures Alkali Chromorydul fällen kann. Der Niederschlag, der im erstern Falle Drydulhydrat, im zweiten kohlensaures Chromorydul ist, wird nachher geglüht.

Ein Gemenge von schwefelwasserstoffsaurem Schwefelkalium oder Natrium und Salzsäure reduzirt ebenfalls die

Es ist leicht begreiflich, daß man dasselbe Resultat erhält, wenn man die Flüssigkeit anwendet, welche man durch Auslaugen des mit Salpeter geglühten Chromeisens bekommt. Da sie stark alkalisch ist, so kocht man sie mit Schwefel und erhält dann Chromorydul. *)

Glüht man chromsaures Blei im kohlengefütterten Tiegel, so erhält man Chromorydul und metallisches Blei, die leicht von einander gesondert werden können, wenn man die erkaltete Masse im Mörser stößt und siebt. Die Bleiättchen bleiben auf dem Siebe und die kleinen durchgefallenen Bleikörner können durch Salpetersäure vom Chromorydul abgeschieden werden.

Mengt man neutrales chromsaures Kali und Salmiak in gleichen Theilen und glüht diese Masse, so erhält man ebenfalls Chromorydul, welches nur rein ausgewaschen zu werden braucht.

Glüht man nur kleine Mengen von chromsaurem Kali im kohlengefütterten Tiegel, so reducirt sich die Chromsäure zu Drydul, bei größeren Mengen aber muß man es mit einer angemessenen Quantität Kohle versehen. Sollte nach dem Auswaschen des Glühproduktes noch ein Kohlenüberschuß vorhanden seyn, so verbrennt man ihn durch Rösten an der Luft. Da aber hierdurch etwas Asche erzeugt wird, so schafft diese durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure weg.

Setzt man das doppelt-chromsaure Kali eine Zeit lang der Weißglühhitze aus, so verwandelt es sich in einfach chromsaures Salz und der Säureüberschuß wird zu Drydul

*) Friedl empfiehlt zur Darstellung des Chromoryduls im Großen folgendes Verfahren. Die durch Auslaugen des geglühten Gemenges von Chromeisenspulver und Salpeter gewonnenen Laugen, die oft dunkel smaragdgrün gefärbt sind, werden durch starkes Kochen in einem Kessel concentrirt und dann in besondern gläsernen Gefäßen geklärt. Die klaren Laugen enthalten chromsaures Kali, unzerlegten Salpeter und freies Kali. Man kocht diese Laugen in einem eisernen Kessel mit Schwefel so lange, bis sich der entstandene Niederschlag vom Chromorydul nicht mehr vermehrt. Der grüne Niederschlag wird mit destillirtem Wasser sorgfältig ausgesüßt, in verdünnter Schwefelsäure in der Wärme aufgelöst, die Auflösung mit Wasser verdünnt, vom rückständigen Schwefel getrennt und die ganz klare Auflösung mit reinem kohlensauren Natron niederschlagen, ausgewaschen und getrocknet. (Poggendorffs Annalen Bd. 13. S. 494.) M. u. C.

reduzirt, welches in Form kleiner Blättchen erscheint. Diese Methode liefert das schönste Drydul. *)

2105. Dieses Chromoxydul findet sich auch in der Natur als ein grünes Pulver im granitähnlichen Sandstein zu Ecouhetz bei Chalons sur Saone. Das natürlich vorkommende wird von Säuren nicht angegriffen. Es hat einen variirenden Gehalt von 2,5 bis 15 Proz. Chromoxydul und besteht übrigens größtentheils aus Kieselerde.

Chromoxyd. (Deutoxide de Chrôme.)

2106. Es ist braun und nicht sehr beständig, denn in der Rothglühhitze verwandelt es sich in Drydul. Auch die Salzsäure bewirkt diese Umwandlung, indem sich Chlor entbindet. Wenn es Salze bildet, so sind solche sehr unbeständig. Es scheint auf gleiche Mengen Chrommetall ein Drittel mehr Sauerstoff als das Drydul zu enthalten, d. h. 4 At. Sauerstoff auf 2 At. Chrom.

Erhitzt man das salpetersaure Drydul so stark, daß sich die Salpetersäure zersetzt, so bleibt das braune Dryd als Rückstand, allein gewöhnlich mit Drydul vermengt, da es sehr schwer ist, die Temperatur genau zu treffen.

Mauß hat zu zeigen gesucht, daß dieses Dryd gar nicht existire und als chromsaures Chromoxydul zu betrachten sey. Er führt nebst mehreren folgende Gründe dafür auf.

Der braune Niederschlag, den man durch Mengen des chromsauren Kali's mit Chlorchrom erhält, wird für Chromoryd gehalten; allein nach Mauß zerfällt es sich durch wiederholte Auswaschungen mit kaltem Wasser, und es bleibt Drydul zurück, während Chromsäure vom Wasser aufgelöst wird. Kochendes Wasser beschleunigt diese Zersetzung noch mehr. Verdünnter Weingeist oder eine Salmiakauflösung wirken gerade so. Wird das Chromoryd mit essigsaurem Blei digerirt, so erhält man chromsaures Blei und essigsaures Chromorydul. Das Kali verwandelt dieses Dryd in Chromorydul und chromsaures Kali. Mit Arsenikssäure behandelt, giebt es arseniksaures Drydul und auflöslliche Chromsäure.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß das Chromoryd noch näher untersucht werden muß, ehe sich etwas Bestimmtes über seine Natur sagen läßt.

Chromsäure. (Lat. Acidum chromicum. Franz. Acide chrômique.)

2107. Sie ist rubinroth und als Auflösung dunkel bräunlich gelb. Ihr Geschmack ist sauer und zusammenziehend. Bei gelinder Wärme bis zur Trockne abgedampft, hinterläßt sie eine braune Kruste; auf dieselbe Weise verhält sie sich beim Abdampfen unter dem Rezipienten der Luftpumpe mittelst concentrirter Schwefelsäure. Diese Kruste zerfließt wieder an der Luft. Der Alkohol löst die Chromsäure selbst in der Kälte leicht auf. In hoher Temperatur reagiren beide auf einander und es bildet sich Ameisensäure, Äther und Chromoryd.

Durch Eisen, Zink, Zinn, Kupfer und deren Drydule wird sie in Chromorydul verwandelt.

Mit Schwefelsäure bildet sie eine krystallisirende Verbindung, die an der Luft zerfließt und die Farbe der Chromsäure besitzt. Erhitzt entbindet diese Sauerstoff und verwandelt sich in schwefelsaures Drydul.

Die Chromsäure ist die stärkste unter den Metallsäuren; sie bildet mit den Alkalien Neutralsalze. Diese Säure

besteht aus 1 At. Chrom = 352 und 3 At. Sauerstoff = 300 und enthält in 100 Theil. 53,78 Chr., und 46,02 S.

Maupé bereitet sehr reine Chromsäure, indem er das saure chromsaure Kali mit Fluorkieselsäure behandelte. Es bildet sich fluorkieselsaures Kali, das zu Boden fällt. Man decantirt nun die Flüssigkeit und dampft sie bei gelinder Wärme ab. Der Rückstand wird wieder vom Wasser aufgenommen, welches die Chromsäure auflöst und einen unbedeutenden Rückstand von fluorkieselsaurem Kali zurückläßt. Man decantirt nun aufs Neue, da man nicht filtriren darf, weil die concentrirte Chromsäure das Papier verkohlt. *)

Chromchlorür. (Protochlorure de chrome.)

2108. Man erhält es, indem man chromsaures Blei mit Salzsäure behandelt. Die erhaltene Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft und der Rückstand wieder in Alkohol aufgelöst, um alles Chlorblei davon abzuscheiden. Das aufgelöste Chlorür ist smaragdgrün und im Wasser und Alkohol auflöslich. Abgedampft erscheint es als eine aufgeblähte, leichte Masse von rosenrother Farbe. Im verschlossenen Raum erhitzt, sublimirt es in pfirsichblüthfarbigen Schüppchen. In der Luft verdampft ein Theil, der andere aber verwandelt sich in Dryd, welches als Rückstand bleibt. Es enthält 1 At. Chrom = 352 und 3 At. Chlor = 663 oder in 100 Thl. 34,5 Chr. und 65,5 Chl.

auf Schwefelblumen, so entzündeten sich diese und es bildet sich Chlorschwefel und Schwefelchrom. Es wirkt ferner sehr kräftig auf das Quecksilber, löst das Jod auf und zersetzt das Ammoniakgas unter Lichtentwicklung. Man erhält es, indem man chromsaures Blei oder Kali mit Kochsalz und Schwefelsäure in einer Glasretorte erhitzt; dabei muß man konzentrierte Schwefelsäure anwenden und den Zutritt von Wasser möglichst vermeiden.

Sobald man die Schwefelsäure auf das Gemenge gießt, entbinden sich Dämpfe von Chlorid, die der salpेत्रichten Säure an Farbe ähnlich sind. Läßt man diese in eine erkaltete Vorlage gehen, so verdichten sie sich zu einer blutrothen Flüssigkeit. Außer diesem Überchlorid bilden sich dabei auch Chlor und Salzsäure, und als Rückstand bleiben schwefelsaure Verbindungen von Blei, Natron und Chrom. Es besteht dieses Chlorchrom aus 1 At. Chrom = 21 und 6 At. Chlor = 79.

Bromchrom. (Bromure de Chrome.)

2110. Brom löst das Chrom auf und bildet damit eine grüne, durch Konzentration bräunlich sich färbende Flüssigkeit. Diese schmeckt süßlich zusammenziehend, zerfließt an der Luft und krystallisirt nur schwierig.

Schwefelchrom. (Sulfure de Chrome.)

2111. Der Schwefel verbindet sich nicht direkt mit dem Metall, erhitzt man aber das Chromchlorür mit dem gleichen Gewichte Schwefel, so erhält man etwas Schwefelwasserstoff oder Chlornasserstoff, dann Schwefel und endlich viel Chlorschwefel. Der Rückstand ist ein schwarzes Pulver, und besteht aus Schwefelchrom und unzersetztem Chlorür.

Dasselbe Schwefelchrom erhält man, wenn Chromoxydul in einer Röhre geglüht und Schwefelkohlenstoffdämpfe darüber geleitet werden. Es enthält 2 At. Chrom = 703,6 und 3 At. Schwefel = 603,5 oder in 100 Thl. 53,3 Chr. und 46,2 Schw.

Man kann es auch bereiten, wenn man in einen kohlengefütterten Tiegel Chromoxydul, kohlensaures Kali und Schwefel zusammenglüht. Der Rückstand enthält Schwefelchrom

als grauliche Schuppen und Schwefelkalium, welches durch Wasser davon abgeschieden wird.

Dieses Sulphurid ist zerreiblich, fettig anzufühlen und färbt ab gleich dem Graphit. Gelinde erhitzt, entzündet es sich und liefert Chromorydul und schweflichte Säure. Von der Salpetersäure wird es nicht angegriffen, wohl aber vom Königswasser.

Chromsalze.

2112. Man kennt nur Chromorydulsalze. Früher nahm man auch Drydsalze an, allein Ma u ß konnte keine darstellen. Die Drydsalze sind smaragdgrün oder amethystroth. Beide Farben ergänzen sich, denn die eine wird bei zurückgeworfenem, die andere bei durchscheinendem Lichte sichtbar. Diese Salze schmecken süßlich. Sie werden durch die ätzenden und kohlenfauren Alkalien graulichgrün, durch Cyaneisenkalium und die schwefelwasserstoffsauren Salze aber grün gefällt. Durch Schwefelwasserstoff allein werden diese Salzaufösungen nicht getrübt; durch Galläpfelaufguß werden sie braun gefällt.

Schwefelsaures Chromorydul. (Sulfate de chrome.) Es ist leichtlöslich und gelblich grün. Mehrere Doppelsalze bildend, krystallisiren die des Kali's und Ammoniak's gleich dem Alaun in regulären Octaedern. Sie sind im reflectirten Lichte dunkelgrün, und im durchfallenden amethystroth.

Werden diese schwefelsauren Salze durch Hitze zerlegt,

nsauren Salze der fünf letzten Abtheilungen der Metalle sind im neutralen Zustande im Wasser unlöslich; auch sind die des Kalis, Natrons, Kalks, Strontians, der nesiä, des Kobalts und Nickels. Alle lösen sich in starken Säuren auf; die Auflösungen können durch schweflichtere, Schwefelwasserstoffsäure und Salzsäure zersetzt werden. Übersulphuride der Alkalimetalle, der Alkohol, die Weinsäure und wahrscheinlich mehrere andere Körper bewirken dasselbe; man erhält dann Chromoxydulsalze oder selbst Chromil.

Das chromsaure Kali, sowie die auflöslichen chromsauren Salze überhaupt geben mit Metallauflösungen sehr charakteristische, gefärbte Niederschläge:

namen der Salze.	Farbe der Niederschläge.
Chromoxydsalze	perlsfarb
Chromoxydsalze	schmutziggelblich
Chromoxyd „	purpurroth
Chromoxyd „	mennigroth
Chromoxydulsalze	oraniengelb
Chromoxydsalze	röthlich braun.
Chromoxydsalze	zitronengelb
Chromoxydsalze	hochschwefelgelb
Chromoxydsalze	gelbbraun
Chromoxydsalze	zitronengelb
Chromoxydsalze	haarbraun
Chromoxydsalze	hochschwefelgelb

einfach-Chromsaures Kali. (Chromate de potasse.)

2114. Es ist gelb und krystallisirt in durchscheinenden Nadeln; der Geschmack ist kühlend und widrig bitter. Das Wasser löst davon ungefähr sein doppeltes Gewicht, der Alkohol löst kaum Spuren davon auf. Gießt man Weinsäure oder andere starke Säuren auf einfach-chromsaures Kali, so erhält man doppelt-chromsaures Kali in kleinen Krystallen.

In der Luft verändert sich dieses Salz nicht; in der Hitze schmilzt es und krystallisirt wieder beim Erstarren. Es enthält:

1 Mt. Kali . .	589	47,5	} 100
1 Mt. Chromsäure	652	52,5	
	<hr/> 1241	68,9	} 100
10 Mt. Wasser .	562	31,1	
	<hr/> 1803		

Man stellt diese Salze aus dem Chromeisen dar, welches gewöhnlich auch Mangan, Thonerde und Kiesel-erde enthält.

Die pulverisirte Miner wird mit gleichen Theilen Salpeter gemengt und in einen Schmelztiegel gethan; hierauf feuert man und steigert nach und nach die Hitze bis zur Rothglut; das Gemenge bläht sich auf und erscheint am Ende der Operation als eine poröse Masse. Es entbindet sich Stickstoffoxyd, während der aus der Salpetersäure frei werdende Sauerstoff das Chromorydul in Chromsäure umwandelt. Die geglühte Masse besteht dann aus chromsaurem und kiesel- saurem Kali, bisweilen auch aus mangan- saurem Kali und aus Thonerde und Eisenoryd. Es wird dieselbe nun mit kochendem Wasser behandelt, welche das chrom- saure Kali auflöst. Da nur ein Theil des behandelten Chromerzes zersetzt worden, so übergießt man die ausgelaugte Masse mit verdünnter Salzsäure, um das Eisenoryd und die Thon- erde aufzulösen; der unlösliche Rückstand wird dann aufs Neue mit Salpeter geglüht.

Die gelbe Auflösung enthält nun ein Gemenge von chromsaurem und kiesel- saurem Kali, nebst thon- saurem Kali.

Man bereitet heut zu Tage das chromsaure Kali im Ofen in chemischen Fabriken für den Rattundruck. Das hriebene Verfahren wird dann etwas abgeändert, denn die Schmelzung zu vermeiden wendet man auf 2 Thl. Chromeisen nur 1 Thl. Salpeter an. Das Glühen geschieht einem Flammofen. Das Glühprodukt wird mit kochendem Wasser ausgelaugt und liefert dann sogleich neutrales chromsaures Kali, ohne daß man Schwefelsäure zuzufügen nöthig ist.

Das beim Auslaugen noch unzersezt zurückbleibende zersetzt man durch Salzsäure vom Eisenoxyd und der Auererde und behandelt es aufs Neue wieder. *)

*) Dies läßt sich im Großen nur dann anwenden, wenn der Preis der Salzsäure sehr niedrig ist, außerdem thut man besser, den Rückstand sogleich bei Seite zu legen, da ja das Chromerz seines geringen Werthes wegen keine kostspielige Behandlung verträgt.

Bei der Bereitung des chromsauren Kali's im Großen hat man mehrere Wege eingeschlagen. Inzuvörderst muß das Chromeisen sorgfältig von der oft noch anhängenden Bergart gereinigt werden. Hierauf wird es gepocht, gemalen und geschlämmt. Je feiner das erhaltene Pulver ist, desto vollständiger wird das Erz beim Glühen zersezt; deshalb sollte man das Schlämmen nie unterlassen. Die Menge des Salpeters, womit das Pulver beischicht wird, variiert von 50 bis 67 Proz. In manchen Fabriken nimmt man 25 Proz. Bottasche und 8—10 Proz. Salpeter. Unreines Chromeisen verträgt nicht so viel Salpeter, als das reine, weil dadurch viel Erden aufgelöst werden, welche nachher nur schwer und mit Kostenaufwand davon getrennt werden können.

Das Glühen geschieht erstens in thönernen Töpfen, die man mit der beschriebenen Masse füllt und je zwei auf einander stürzt. Hat man nicht mehr Salpeter genommen als angezeigt worden, so darf man die Töpfe ganz füllen, weil keine Schmelzung statt findet. Diese Töpfe werden in einem Reverbir- oder Flammofen zusammengestellt und ein paar Tage lang tüchtig gebläht. Man füllt die Räume zwischen den Töpfen auch wohl mit Kohle oder Koks aus, um die Glüh Hitze noch zu steigern.

Ein zweites Verfahren besteht darin, daß man das Gemenge von Chromerz und Salpeter in gußeiserne Zylinder bringt, welche paarweise in Öfen eingemauert sind, ähnlich den Zylindern, welche man zur Fabrication der Salpetersäure oder Salzsäure anwendet (S. 57). Diese Zylinder müssen oben eine Öffnung haben, damit die bei der Schmelzung sich entwickelnden Gase entweichen können, und lassen ungefähr 1 — 1 1/2 Br. vom Gemenge. Nach 21—24 stündigem Feuer ist die Operation vollendet; man nimmt die Masse noch heiß heraus und wirft sie in kaltes Wasser, um sie

Die chromsauren Salze könnten am billigsten in Amerika dargestellt werden; man dürfte dort nur das Chromerz von Baltimore mit dem salpetersauren Natron von Peru

auszulaugen. Die ersten Laugen werden in eisernen Kesseln abgedampft, bis sie krystallisationsfähig geworden; die letzten schwachen Laugen aber werden bei Seite gestellt, um bei neuen Auslaugungen statt Wasser benutzt zu werden.

Ist bei der Kalination gehörige Hitze gegeben worden und hat man reines Chromeisen genommen, so ist das Alkali vollkommen durch Chromsäure gesättigt; war aber die Hitze nicht hinreichend, so ist noch unzersetzter Salpeter vorhanden, welcher mit dem neutralen chromsauren Kali krystallisiert. Hat man zuviel Salpeter angewendet, so enthält die Lauge viel Kiesel- und Thonerde, besonders wenn das Chromeisen unrein war. Man sättigt dann den Kaliüberschuss mit so wenig Salpetersäure als möglich, um diese Erden zu fällen, und sondert diese sodann durch Filtriren. Aus dieser Lauge stellt man durch Abdampfen das krystallisirte chromsaure Kali dar, oder setzt sie mit Metallaufösungen, um die übrigen chromsauren Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft daraus zu bereiten.

Der Rückstand, der beim Auslaugen der geglähten Masse bleibt, enthält außer dem Eisenorud und der Thonerde immer noch unzersetzte Chromminer, deren Menge übrigens gering ist, wenn das Erz geschlämmt und die Masse tüchtig gegläht worden. Ob dieser Rückstand zum zweiten mal mit Salpeter gegläht zu werden verdient, hängt sowohl vom Gehalte an Chromeisen, als auch vom Preise desselben ab. Bei dem jetzigen wohlfeilen Preise verlohnt es die Mühe und Kosten nicht. Die Behandlung mit Salzsäure, um das Eisenorud zu entfernen, ist nur dann praktisch, wenn diese Säure sehr billig zu haben ist.

Das doppelt-chromsaure Kali erhält man durch Vermischen einer concentrirten Auflösung des neutralen Salzes mit Salpetersäure oder

behandeln. Das gewonnene chromsaure Natron würde in allen Fällen statt des chromsauren Kalis angewendet werden können.

Doppelt-Chromsaures Kali. (Bichromate de potasse.)

2115. Dieses Salz krystallisirt in vierseitigen morgenrothen Tafeln oder Säulen. Als Pulver erscheint es orangefarb. Bei der Temperatur von 17° C löst es sich in 10 Thl. Wasser auf. Heißes Wasser aber nimmt mehr davon auf; im Alkohol ist es unlöslich. Es ist wasserfrei und schmilzt, ohne sich zu zersetzen. An der Luft verändert es sich nicht; es schmeckt kühlend, bitter und metallisch. Spez. Gew. = 1,8. In der Weißglut wird die Hälfte seines Säuregehalts in Chromoxyd reduziert, während die andere Hälfte mit Kali verbunden bleibt. Der Schwefel, die Kohle und andere leicht oxydirbare Körper zersetzen dieses Salz leichter als das neutrale. Sogar die Essigsäure bringt diese Wirkung hervor, wenn man es länger damit erhitzt.

Das doppeltchromsaure Kali ist wasserfrei und besteht aus 1 At. Kali = 31,16 und 2 At. Chromsäure = 68,84.

Man bereitet es wie das einfache, versetzt dieses dann mit zur sauren Reaktion mit einer Säure und läßt es krystallisiren. Wenn man Schwefelsäure anwendet, so erhält man ein mit schwefelsaurem Kali gemengtes Produkt.

2116. Einfach-chromsaures Natron (Chromate de soude.) Es bildet gelbe Krystalle, welche so unlöslich sind, daß die geringste Erwärmung sie schon in ihrem Krystallwasser schmelzen macht.

Das doppelt-chromsaure Natron ist dem chromsauren Kali sehr ähnlich, aber löslicher als dieses im Wasser.

Chromsaurer Baryt (Chromate de baryte) Ein gelbes, im Wasser sehr wenig, dagegen in Salpetersäure unlösliches Pulver. Die Schwefelsäure zersetzt ihn und die Salzsäure verwandelt ihn in Chlorbarium und Chlorchrom. Er enthält: Baryt 59,88 und Chromsäure 40,12. Durch doppelte Verwandschaft wird es leicht dargestellt.

Chromsaurer Kalk. Er ist im Wasser unlöslich und krystallisirt in seidenglänzenden Blättchen.

Chromsaure Magnesia. Das Neutralsalz ist schön gelb, leicht löslich und krystallisirt in sechsseitigen Säulen. Das saure Salz ist roth.

Chromsaures Nickel. Das saure Salz ist im Wasser löslich und krystallisirbar; das neutrale aber ist ein Pulver. In der Hitze zersetzen sich beide in Chromoryd und Nickeloryd.

Chromsaures Chromorydul. Man erhält durch Digeriren der Chromsäure mit Chromorydulhydrat eine braune Auflösung, welche beim Abdampfen eine spröde harzähnliche Masse liefert, an der keine Spur von Krystallisation zu bemerken ist. Nach Mauß enthält sie 4 At. Chromsäure = 72,21 und 1 At. Chromorydul = 27,79.

Chromsaures Eisenoryd. Dieses verhält sich genau wie das Drydulsalz. Es wird vom warmen Wasser zerlegt, indem Eisenoryd niederfällt und die Säure nebst etwas Dryd aufgelöst bleibt. Wird die Chromsäure mit Eisenoryd gesättigt, so enthält das Produkt: Eisenoryd 25,06 und Chromsäure 74,94.

Chromsaures Manganoxydul. Die Chromsäure löst das kohlensaure Mangan auf und liefert damit eine braune nicht krystallisirbare Solution.

Chromichtsaure Salze. (Chromites.)

2117. Das geglühte Chromorydul verbindet sich nicht

Das Chromeisen enthält stets Chrom, Eisenoryd, Thonerde, Kieselerde. Es wird von den Säuren sehr schwer angegriffen, leichter aber von den Alkalien oder dem Salpeter. Die Analyse desselben geschieht auf folgende Weise. Man verisirt und schlämmt das Mineral und mengt das feinste Kalkpulver mit dem doppelten Gewichte Salpeter oder mit der gleichen Menge Aetzkali und glüht das Gemenge zwey Stunden lang im Silbertiegel. Die Masse wird hierauf ausgekocht und hinterläßt einen Rückstand von nicht zersehtem Mineral, Eisenoryd und kieselhafter Thonerde und Kali. Die Flüssigkeit enthält chromsaures und kieselhafter Kali nebst in ihr aufgelöste Thonerde, sowie endlich einen Ueberschuß von Kali.

Diese Flüssigkeit wird sorgfältig mit Salpetersäure gesättigt, wodurch die Thonerde niederschlägt. Man dampft nun ab und löst den Rückstand wieder in Wasser auf. Es bleibt noch ein Rückstand von Kieselerde und etwas Thonerde. Darauf fügt man zur Flüssigkeit Salzsäure und schwefelwasserstoffsaures Ammoniak; dadurch wird die Chromsäure Chromorydul verwandelt. Die Auflösung wird nun filtrirt, und den niedergefallenen Schwefel zu sondern und dann das Chromorydul durch Ammoniak gefällt.

Die bis jetzt bekannten Chromeisensteine gehören zwey Varietäten an, wovon die eine durch das vom Barderement und die andere durch das amerikanische von Baltimore repräsentirt wird.

2118. Das Chromeisen vom Barderement kommt in großen Massen vor; das von der Insel Bachos bei St. Domingo findet sich am Meeresufer als Körner im Sande. In den damit vorgenommenen Analysen enthalten die reinen Chromeisensteine

	Von Bar	Von der Insel Bachos	Von Schleien
Chromorydul	37	37	32,3
Eisenoryd	35	36	41,0
Thonerde	21	21,5	16,0
Kieselerde	2	5,0	8,0
	95	99,5	97,3

In diesen Varietäten enthalten das Chromorydul, das Eisenoryd und die Thonerde gleiche Mengen Sauerstoff.

2119. Die zweite Hauptabänderung von Chromeisen findet sich in Baltimore, zu Chestercaus in Pensylvanien und im Ural. *) In Baltimore kommt es nesterweise mit weißen oder grünen Kalk vor. Aus den Analysen ergab sich, daß diese Varietäten enthalten:

	Von Baltimore.	Von Ural.	Von Steinermark.
Chromoxydul	51,6	53,0	55,5
Eisenoxyd	35,0	34,0	33,0
Thonerde	10,0	11,0	6,0
Kieselerde	3,0	1,0	2,0
	99,6	99,0	96,5

Der Sauerstoffgehalt der Thonerde, des Eisenoxydes und des Chromoxyduls verhält sich wie die Zahlen 1, 2 und 5.

Analyse chromhaltiger Körper.

2120. Die Anwesenheit des Chroms in irgend einem Körper läßt sich leicht durch Behandlung desselben mit Kali oder Salpeter nachweisen. Es erzeugt sich immer chromsaures Kali und dieses erkennt man leicht aus seinen eigenthümlichen Reaktionen.

Man bestimmt das Chrom quantitativ entweder als Oxydul oder als chromsaurer Baryt oder Blei; die erstere Methode ist den beiden andern vorzuziehen, weil es erstens schwer ist, unlösliche chromsaure Salze in vollkommen gesättigtem Zustande zu erzeugen, und weil zweitens der chromsaure Baryt etwas auflöslich ist. Um das Chrom als Oxy-

Niederschlag sich nicht weiter vermehrt. Gewöhnlich hat man nicht ganz das Fünftel vom angewandten Chromeis_n Schwefelblumen nöthig, vorausgesetzt, daß man mit reichhaltigem Chromerz arbeitet. Man filtrirt nachher das gefällte Chromorydul und da es noch Schwefel beigemengt enthält, so löst man es in Schwefelsäure in der Wärme, noch besser aber in Salzsäure auf, filtrirt die Auflösung und fäkt nun dieselbe mit kohlensaurem Natron. Der wohl ausgewaschene Niederschlag wird mäßig rothgeglüht und liefert so ein schönes Chromgrün. Im Durchschnitt erhält man von 100 Thl. schwedischem Chromeis_n 20 Thl. Chromorydul. (S. Erdmanns Journal f. tech. u. ökon. Chem. Bd. 15. S. 98. N. u. E.)



Capitel XVI.

Uran. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

2102. Das Uran wurde im Jahre 1787 von Klaproth in der Pechblende (Uranpecherz) von Johanngeorgenstadt in Sachsen entdeckt. Er erhielt es als Metall, indem er das Dryd in einen mit Kohle gefütterten Tiegel glühte; wahrscheinlich aber war dieß Kohlenuran. Das Produkt war nicht geschmolzen, sondern nur eine poröse eisenähnliche Masse. Bucholz erhielt durch Behandlung des Drydes mit Kohle eine ähnliche Masse, und gewiß erhält man auf diese Weise immer nur Kohlenuran.

Arfwedson und Le canu reduzirten das Uranoxyd durch Wasserstoff in der Rothglut und erhielten ein dunkelbraunes Pulver. Die Reduktion hat unter Erglühen statt. Um zu bestimmen, ob das Produkt metallisches Uran sey,

2125. Das Uran ist äußerst schwer schmelzbar, etwas durchscheinend und sehr brennbar; schon in der Rothglut entzündet es sich und verwandelt sich in Drydul. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt die Luft, selbst wenn sie feucht ist, wenig darauf ein. Die Salpetersäure und das Königswasser oxydiren es leicht, während die Schwefelsäure und Salzsäure nicht darauf einwirken.

Die Auflösung in Salpetersäure geht sehr rasch, weil dieses Metall unter allen Metallen, seines großen Atomgewichts wegen, am wenigsten Sauerstoff zur Oxydation erfordert. Es zerlegt zwar das reine Wasser nicht, allein unter Mitwirkung einer Säure erfolgt dessen Zersetzung.

2126. Bis jetzt kennt man wenigstens 5 Uranasfälligkeiten: 1.) das schwarze Dryd oder die Pechblende; 2.) das Drydhydrat (Uranocher); 3.) den gelben Uranglimmer oder das phosphorsaure Uran mit Kalk; 4.) den Chalkolit oder das phosphorsaure Uran und Kupfer; 5.) eine Verbindung Uranoryd und Tantalssäure (Yttrotantalit). Man findet endlich auch schwefelsaures Uranoryd oder Uranvitriol.

Uranorydul. (Protoxide d'urane.)

2127. Es ist gewöhnlich pulverförmig, zuweilen aber auch krystallinisch. Gewöhnlich stellt es sich schwarzgrau, metallisch glänzend dar; pulverisirt aber ist es grünlich. Geglüht löst es sich schwierig in verdünnter, leicht aber in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure auf. In den oxydirenden Säuren ist es leicht auflöslich. Es ist unschmelzbar; durch Schwefelwasserstoff wird es in der Hitze reducirt, das Product ist aber kein Schwefeluran, sondern Uranmetall, Wasser, schweflichte Säure und etwas Schwefel. Auch durch Kalium wird das Drydul reducirt. Gegen Säuren und oxydirende Körper verhält sich dieses Drydul fast wie das Uranmetall.

Das Drydulhydrat ist graulich grün und flockig; an der Luft absorbirt es leicht Sauerstoff und wird gelb, indem es sich in Drydhydrat verwandelt. Es zeigt das sonderbare Verhalten, daß es, im ausgekochten und von Luft befreiten Wasser bis zum Sieden erhitzt, seinen Wassergehalt verliert und sich leichter dann in oxydirenden Säuren auflöst, wäh-

rend es dadurch fast unlöslich in den übrigen wird. Dieses Drydul enthält unter allen Metallsoryden die geringste Menge Sauerstoff und besteht aus

1 At. Uran . .	2712	96.42
1 At. Sauerstoff	100	3.58
	2812	100.0

Man bereitet es durch Glühen des fein zertheilten Urans. Arfwedson erhielt es auch, indem er das Drydhydrat oder das kohlensaure Dryd durch Erhitzung zersetzte. Ist aber etwas Alkali zugegen, so verhindert es diese Zersetzung. Recht gut gelingt dieselbe mit reinem salpetersaurem Uran, wenn man es stark glüht. Am sichersten ist es jedoch das uransaure Ammonial zu diesem Behufe in verschlossenen Gefäßen zu glühen; es bildet sich dann Wasser, Stickstoff und selbst unzersetztes Ammonial geht noch fort. Der Rückstand ist Uranorydul.

Noch kennt man die Natur dieses Drydes nicht ganz genau, so wie überhaupt mehrere Verbindungen des Urans noch nicht genügend erforscht sind.

Uranoryd. (Peroxide d'urane.)

2125. Dieses Dryd spielt nicht nur die Rolle einer Basis, sondern verhält sich in vielen Fällen wie eine Säure, und seine Neigung, sich mit Alkalien zu verbinden, erschwert die reine Darstellung durch Fällung ungemein. Andererseits reduziert es sich auch so leicht, daß man es nicht als

Glüht man das Drydhydrat roth, so erhält man nur Drydul. Das Dryd verbindet sich leicht mit den Säuren und bildet mit den Alkalien schöne Doppelsalze, welche dem äußern Ansehen und der Farbe nach dem Drydhydrat ähnlich sind. Diese lösen sich im reinen Wasser etwas auf und gehen beim Auswaschen durch das Filter; man wendet deshalb bei Analysen Salmiakauflösungen zum Ausfüßen an, demungeachtet aber verliert man doch noch etwas Uranoryd.

Das Drydhydrat ist in den kohlensaurten Alkalien und besonders in den doppeltkohlensaurten auflöslich. Aus konzentrirten Auflösungen setzen sich dann leicht Krystalle von kohlensaurten Doppelsalzen ab, welche sich nicht leicht wieder auflösen; besonders verdient in dieser Hinsicht das Ammoniakdoppelsalz Erwähnung.

2126. Noch ist man über den Sauerstoffgehalt des Drydes nicht ganz im Reinen. Nach Bucholz's Analysen scheint es uns am wahrscheinlichsten zu seyn, daß das Uranoryd enthält

2 At. Uran . .	5424	94,73
3 At. Sauerstoff	300	5,27
	5724	100,0

Das Uranoryd verbindet sich mit der Kieselersde und erzeugt damit topas- oder orangengelbe Silikate. Man wendet es deshalb in der Porzellanmalerei an; es darf aber unter der Muffel nur mäßiges Feuer erhalten, denn zu stark erhitzt wird es braun und schwarz. Man wendet es sogar zur schwarzen Porzellanfarbe an, indem man es noch mit Kobaltblau versezt. Diese Anwendung des Urans in der Porzellanmalerei fand bisher besonders nur in Deutschland statt, seltener in Frankreich, theils weil ihr Gebrauch besonders vorsichtige Behandlung erfordert, theils weil der Preis desselben etwas hoch ist. Übrigens liefert es ein schönes Gelb.

Das Drydhydrat kommt in der Natur als Uranocher vor.

2127. Pechblende (Uranpecherz, Pechuran). Man findet dieses Mineral in Johanngeorgenstadt (Sachsen) und im Joachimsthal (Böhmen). Es ist dicht, unkrystallisirt,

glänzend schwarz; und hat äußerlich viel Ähnlichkeit mit dem Kohlenschiefer. Spezif. Gew. = 6,3 bis 7,5. Gewöhnlich kommt es in Begleitung von bitumösen Thon, kohlensauren Kalk und Magnesia, Arsenikkies, Kupferkies, Bleiglanz, Blende, Schwefelkies, Spatheisenstein und Eisenoxyd vor.

Von der Salzsäure wird es kaum angegriffen und nur der Kalk, die Magnesia und das Eisenoxyd aufgelöst. Dagegen löst die Salpetersäure es leicht nebst den übrigen erdigen Metallen auf. Das Königswasser wirkt auf gleiche Weise darauf ein. Da die Pechblende nach der Analyse sehr verschieden zusammengesetzt gefunden wurde, so darf man wohl annehmen, daß sie mehr ein Gemenge verschiedener Mineralien, als vielmehr eine chemische Verbindung ist. Laproth fand darin: Uranoxydul 86,5, Eisenoxydul 2,5, Schwefelblei 6,0 und Kieselerde 5,0. Gewöhnlich enthält aber die Pechblende noch mehr fremdartige Bestandtheile, denn es findet sich fast immer Kupfer, Arsenik, Silber, Eisen, Zink, Kobalt und vielleicht auch Nickel darin. Der Uranoxydulgehalt wechselt, denn bisweilen findet man keine 50 Proz. davon; Arfwedson fand 65 Proz.

2128. Man benützt zur Darstellung des Urans und dessen Präparaten immer die Pechblende. Arfwedson löst sie zum dem Ende in Königswasser mit Hilfe der Wärme

das Zink nebst dem Uran gänzlich gefällt wird. Der Niederschlag wird nun filtrirt, getrocknet und geglüht, hierauf mit verdünnter Salzsäure in der Kälte mehrere Tage stehen gelassen.

Durch das Glühen wurde das Uranoryd in Oxidul verwandelt und wird dadurch unlöslich in Salzsäure, während Kobalt und Zink sich immer darthun noch auflösen. Etwas Uran löst sich jedoch immer in Salzsäure auf.

2129. Um vorläufig einige Substanzen wegzuschaffen, welche gewöhnlich in der Pechblende vorkommen, behandelt man das Pulver mit sehr verdünnter Salzsäure. Diese löst den Kalk, die Magnesia, viel Eisen und etwas Thonerde, ja selbst etwas Uran auf, welches man jedoch ganz unbeachtet läßt. Man wäscht nun das Pulver wohl aus und behandelt es jetzt erst mit Königswasser. *).

2130. Die Analyse der Pechblende ist der vielen Bestandtheile wegen sehr umständlich und hat bisher nur bewiesen, daß dieselbe keine konstante Mischung behauptet. Wir verweisen in dieser Beziehung auf Klaproth (S. dessen Beiträge Bd. 2. S. 197.)

*) Das einfachste und wohlfeilste Verfahren zur Ausscheidung des Urans aus der Pechblende besteht darin, daß man das pulverisirte Erz mit Salpetersäure so lange digerirt als diese noch etwas davon auflöst. Die Auflösung wird sodann, wenn ein bedeutender Säureüberschuß vorhanden ist, etwas abgedampft, um diesen zu verjagen und dann mittelst Schwefelwasserstoff die dadurch fällbaren Metalle abgeschieden. Man kocht die Auflösung, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen und filtrirt dann. Die Flüssigkeit wird nun mit kohlensaurem Kali oder Natron gefällt; indem man aber einen großen Ueberschuß desselben hinzugiebt, löst sich das Uranoryd, wenn man gelinde digerirt, wieder auf, das Eisenoryd und der Kalk aber nicht. Man filtrirt wiederum und neutralisirt dann die Flüssigkeit mit Salzsäure. Hierauf verjagt man die Kohlensäure durch Kochen und fällt das aufgelöste Uranoryd durch Ätzkali in der Siedhige. Man erhält zwar auf diesem Wege das Uranoryd nicht rein vom Kali, allein diese Verunreinigung schadet bei der Anwendung desselben als Malzfarbe nicht. Die oben angeführte Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak vertheuert das Präparat sehr. — Nach andern behandelt man die Pechblende zuerst mit Salpeter in der Siedhige, allein dies Verfahren ist nur noch umständlicher und liefert kein besseres Resultat. H. u. E.

glänzend schwarz und hat äußerlich viel Kohlenschiefer. Spezif. Gew. = 6,3 bis kommt es in Begleitung von bitumösem Kalk und Magnesia, Arsenikkies, Kupferde, Schwefelzinn, Spatheisenstein v

Von der Salzsäure wird es der Kalk, die Magnesia und da gegen löst die Salpetersäure die baren Metallen auf. Da Weise darauf ein. Da sehr verschieden zusammen man wohl annehmen, d ner Mineralien, als r Klaproth fand der Schwefelblei 6,0 aber die Pechle denn es findet Zink, Kobalt, Zinn, Eisen, Manganorydes in Drydulgehalt. Davon; M

Sulfuran. (Sulfure 2 H. Rose erhielt dieses C besser Kohlenstoffdämpfe über rothglüh sie Es ist dunkel bleigran und wird a glänzend. Durch Glühen an der Lu Drydul.

Uranurid. (Oxisulfure d'urane).

wenn man in Wasser, welches Uran-
säure enthält, Schwefelwasserstoff leitet.
Es leiten des Gases auf, sobald das
Wasser ist,

Salze.

Salze, als auch Drydsalze.
Man untersucht, wie die

Farben grün und kry-

stallisiert werden sie gelb

... Schneller noch bewirken

... Körper, wie Königswasser,

... fällen sie graugrün; der Niederschlag

... schmelze des Fällungsmittels nicht auflöslich.

... überflüssige Ammoniak erzeugt einen Niederschlag,

... Die Drydsalze dieses Salzes sich wieder auflöst.

... werden und reagiren dann nicht auf die Pflanzenfarben.

2137. Uranoxydsalze. Sie sind gelb und zuweilen

... als Grünliche spielend; die Auflösungen sind selten neutral.

Wegen ihrer großen Neigung, Doppelsalze zu bilden, können

diese Salze nur allein rein dargestellt werden durch direkte

Bereinigung der Säuren mit dem Dryde. Dem Sonnenlichte

ausgesetzt entlassen die reinen Erdsalze Sauerstoff und wer-

den grün; die Doppelsalze verändern sich unter gleichen

Umständen nicht also.

Die Alkalien fällen aus den Uranoxydsalzen einen gel-

ben Niederschlag von uransaurem Alkali (Uranoxyd-Alkali).

Die kohlensauren Alkalien fällen sie zitronengelb und lösen

zuletzt diesen Niederschlag wieder auf, indem sie Doppelsalze

bilden. Der Schwefelwasserstoff fällt die Drydsalzauflösun-

gen nicht, reduziert sie aber in Drydsalze. Durch Metalle

werden sie gleichfalls nicht gefällt.

Schwefelwasserstoffsaure Alkalien fällen diese Salze

schwarz; Cyaneisenkalium fällt sie braunroth. Die phosphor-

sauren und arseniksauren Alkalien erzeugen in ihnen einen

Uranchlorür. (Protochlorure d'urane.)

2131. Dieses Chloruran krystallisirt nicht und zerfließt an der Luft, indem es sich zugleich zersetzt und Uranoryd bildet. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen des Dryduls in Salzsäure.

Uranchlorid. (Perchlorure d'urane.)

2132. Wie das vorige ist es unkrystallisirbar und zerfließlich. Man bereitet es durch Auflösen des Dryduls in Königswasser. Im Schwefeläther ist es auflöslich; die Auflösung verwandelt sich im Lichte in Salzsäure und Uranchlorür.

Das Chlorid spielt die Rolle einer Säure und geht Verbindungen mit den Chloralkalimetallen ein.

Uranbromid. (Perbromure d'urane.)

2133. Kocht man Brom, Wasser und Uran, so entsteht ein Bromid. Die Auflösung erscheint farblos, wird aber durch Abdampfen gelb und krystallisirt beim Erkalten. Auch durch Auflösen des Uranorydes in Bromwasserstoffsäure erhält man dieses Bromid.

Schwefeluran. (Sulfure d'urane.)

2134. H. Rose erhielt dieses Sulphurid, indem er Schwefelkohlenstoffdämpfe über rothglühendes Uranoryd leitete. Es ist dunkel bleigrau und wird durch Reiben metal-

Uranoryb-Sulphurid. (Oxisulfure d'urane).

Es bildet sich, wenn man in Wasser, welches Uranorybhydrat aufgeschlämmt enthält, Schwefelwasserstoff leitet. Man hört mit dem Hineinleiten des Gases auf, sobald das Uranoryb oranienfarb erscheint,

Uransalze.

Man kennt sowohl Drybulsalze, als auch Drybsalze. Die erstern sind noch nicht so genau untersucht, wie die letztern.

2136. Drybulsalze. Sie sind schön grün und kry-
stallisiren schwierig. Der Luft ausgesetzt werden sie gelb
und verwandeln sich in Drybsalze. Schneller noch bewirken
diese Umwandlung oxydirende Körper, wie Königswasser,
Flor 12. Die Alkalien fällen sie graugrün; der Niederschlag
in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht auflöslich.

Das kohlensaure Ammoniak erzeugt einen Niederschlag,
der im Ueberschusse dieses Salzes sich wieder auflöst.

Die Drybulsalze können leicht ganz neutral dargestellt
werden und reagiren dann nicht auf die Pflanzenfarben.

2137. Uranorybsalze. Sie sind gelb und zuweilen
in Grünliche spielend; die Auflösungen sind selten neutral.
Wegen ihrer großen Neigung, Doppelsalze zu bilden, können
diese Salze nur allein rein dargestellt werden durch direkte
Reinigung der Säuren mit dem Oxide. Dem Sonnenlichte
ausgesetzt entlassen die reinen Drybsalze Sauerstoff und wer-
den grün; die Doppelsalze verändern sich unter gleichen
Verhältnissen nicht also.

Die Alkalien fällen aus den Uranorybsalzen einen gel-
ben Niederschlag von uransaurem Alkali (Uranoryb-Alkali).
Die kohlensauren Alkalien fällen sie zitronengelb und lösen
wieder diesen Niederschlag auf, indem sie Doppelsalze
bilden. Der Schwefelwasserstoff fällt die Drybsalzauflösun-
gen nicht, reducirt sie aber in Drybulsalze. Durch Metalle
werden sie gleichfalls nicht gefällt.

Schwefelwasserstoffsaure Alkalien fällen diese Salze
vorn; Cyaneisenkalium fällt sie braunroth. Die phosphor-
sauren und arseniksauren Alkalien erzeugen in ihnen einen

bläßgelben, die arsenichtsauren aber einen sehr schön gelben Niederschlag.

Die Doppelsalze des Uranorydes sind weit schöner und beständiger als die einfachen Salze, besonders die mit alkalischen Salzen. Die einfachen Salze werden in der Hitze vollkommen, die Doppelsalze dagegen nur zum Theil zersetzt.

Man bereitet die Uranorydsalze, indem man entweder Uranorydhydrat in den Säuren auflöst, oder indem man die Drydsalze der Luft aussetzt, oder durch Kochen mit etwas Salpetersäure höher oxydirt.

Schwefelsaures Uranorydul. (Sulfate de protoxide d'urane.)

2138. Die Drydul löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure zu einer grünen, allmählig gelb werdenden Flüssigkeit an. Dampft man die noch grüne Auflösung schnell ab, so erhält man auch grüne Krystalle.

Schwefelsaures Uranoryd. (Sulfate de deut-oxide d'urane.)

2139. Es ist gelb und in der Hälfte seines Gewichtes kalten Wassers löslich. Man erhält es durch Vereinigung des Drydes mit der Schwefelsäure oder durch Zersetzung des salpetersauren Drydes durch Schwefelsäure. Es krystal-

Feuer verliert es anfänglich sein Krystallwasser, schmilzt in mäßiger Rothglut und färbt sich zuletzt grün, indem sich Drydul bildet.

Man bereitet dieses Doppelsalz, indem man schwefelsaures Kali mit schwefelsaurem Uranoryd vereinigt und krystallisiren läßt. Arfwedson fand darin: Uranoryd 58,66, Kali 13,26 und Schwefelsäure 28,63.

Schwefelsaures Uranoryd-Ammonial. Es ist dem vorigen ähnlich. In höherer Temperatur zerfällt es sich und hinterläßt Uranorydul.

Selenichtsaures Uranoryd.

2140. Das Neutralsalz ist ein zitrongelbes Pulver, welches im Feuer seine Säure und Sauerstoff verliert und grünes Dryd hinterläßt.

Salpetersaures Uranoryd. (Nitrate de peroxide d'urane.)

2141. Das einfache Salz krystallisirt in langen, rechteckigen, gelben Prismen. In trockner Luft verwittern diese, in feuchter Luft zerfließen sie. Das Wasser löst dieses Salz sehr leicht auf, und zwar kochend, in allen Verhältnissen. Es bildet auch mehrere Doppelsalze.

Man bereitet dasselbe durch Auflösen des Dryduls in Salpetersäure.

Besonders merkwürdig ist dieses Salz wegen seiner großen Löslichkeit in Alkohol; kochend löst derselbe es in allen Proportionen auf. Erhitzt man die Auflösung längere Zeit, so setzt sich ein basisches Salz ab, indem wahrscheinlich irgend eine organische Säure entsteht, denn destillirt man die Flüssigkeit, so erhält man Salpeteräther und Essigäther. Auch der Schwefeläther löst den vierten Theil seines Gewichtes von diesem Salze auf; die Auflösung verändert sich aber noch leichter als die weingeistige. Am Lichte färbt sie sich schnell grün und fängt an nach Salpeteräther zu riechen. Das salpetersaure Uranoryd enthält Uranoryd 61, Säure und Wasser 39.

Phosphorsaures Uranoryd. (Phosphate de peroxide d'urane.)

2142. Durch doppelte Wahlverwandtschaft erhält man ein zwei Drittel phosphorsaures Salz. Es ist unlöslich, bläßgelb und färbt, in der innern Löthrohrflamme behaubelt, den Porax grün. In starken Säuren ist es auflöslich. Nach Laugier löst es sich gleich dem Uranoryde in kohlensaurem Ammoniak auf, und wird daraus durch Kochen unverändert wieder gefällt.

In der Natur kommen zwei Doppelsalze von phosphorsaurem Uran vor; das eine mit Kalk, das andere mit Kupfer. Auf trockenem Wege giebt das phosphorsaure Uran mit andern phosphorsauren Salzen bestimmt charakterisirte Doppelsalze; einige derselben sind smaragdgrün und es steht zu erwarten, daß bei näherer Untersuchung diese Verbindungen schöne Wasserfarben liefern werden. *)

Gelber Uranglimmer.

2143. Er ist phosphorsaures Uran und Kalk, und findet sich in schönen sechsseitigen Tafeln im Urgebirge zu Saint-Symphorien bei Autun. Laugier zeigte zuerst, daß es ein phosphorsaures Salz sey. Es enthält: Uranoryd 55, Kalk 4,6, Phosphorsäure 14,5, Kiesel Erde und Eisen 3,0 und Wasser 21, was einer Mischung entspricht von 1 Th. zwei

grün, stark glänzend und blätterig wie der vorige. Spezif. Gew. \approx 5.

Philips fand darin Uranoxyd 60, Kupferoxyd 9,0, Phosphorsäure 15,3, Kieselcerde 0,5 und Wasser 13,8.

Vielleicht findet man noch andere phosphorsaure Uranoxydsalze, in denen Kalk oder Kupfer durch andere Basen ersetzt sind.

Kohlensaures Uranoxydul. (Carbonate de protoxide d'urane.)

2145. Gießt man kohlensaures Alkali in eine Uranoxydulauslösung, so erhält man einen grünen, in kohlensaurem Ammoniak löslichen Niederschlag, der ein basisches Salz zu seyn scheint, und sehr zur Doppelsalzbildung geneigt ist. In der Luft verwandelt er sich in kohlensaures Uranoxyd.

Kohlensaures Uranoxyd. (Carbonate de deutoxide d'urane.)

2146. Fället man die Uranoxydsalze durch kohlensaure Alkalien, so ist der Niederschlag ein Doppelsalz, beim Auswaschen verliert er seine Kohlensäure und geht zuletzt durchsfilter. Um dies zu vermeiden muß man dem Waschwasser Salzmiaß zufügen.

Das Uranoxyd löst sich in den kohlensauren Alkalien und besonders in den doppeltkohlensauren auf, und die Auflösung liefert dann Krystalle, die sich nur sehr schwierig wieder auflösen und deutlich charakterisirte Doppelsalze sind. Man erhält auf diese Weise ein Doppelsalz von Uran und Ammoniak oder von Uran und Kali.

Kieselsaures Uran. (Silicate d'urane.)

2147. Einfache Verbindung der Uranoxyde mit Kieselerde kennt man noch sehr wenig. Wahrscheinlich sind sie unschmelzbar. Mit andern Silikaten schmelzen die Uranoxyde nicht zusammen. Das Oxyd giebt mit gewöhnlichem weißen Glase ein dunkelbraunes, fast schwarzes Glas. Dünne Blättchen davon sind gelb durchscheinend, und auf weißem Grunde

sind sie topasfarb. Das Pulver ist schön gelb, besonders wenn das Glas Bleioryd enthält. Man wendet dieses Glas an, um bei schwachem Feuer damit auf Porzellan zu malen.

Im Scharffener liefert das kiesel-saure Uranoryd ein Schwarz auf Porzellan. Man giebt gewöhnlich, um ein schöneres Schwarz zu erhalten, noch einige Procente Kobaltoryd hinzu. Zu dem Ende schmelzt man im starken Feuer die Kiesel-erde mit dem Kobalt und Uranoryde zusammen; dadurch verwandelt sich letzteres in Drydul. Ist dieses in ein kiesel-saures Salz verwandelt, so reduziert es sich im Kobaltiegel selbst im schärfsten Feuer nicht, während es für sich schon in der Rothglut durch Wasser reduziert wird.

Uransaure Salze. (Uranates.)

2143. Das Uranoryd verhält sich wie eine schwache Säure und bildet mit mehreren Basen bestimmt charakterisirte uransaure Salze. Diese Verbindungen halten oft die Rothglut aus, während das Dryd für sich leicht in dieser Temperatur in Drydul übergeht. Einige uransaure Salze zerlegen sich in der Weißglut; auf die uransauern Alkalien und Erden wirkt diese aber nicht ein. Getrocknet und selbst gegläht lösen sich diese Salze noch in starken Säuren auf. Der Wasserstoff reduziert sie, wenn überhaupt die Basis reducibar ist: es bildet sich dann ein Uranmetall. Läßt sich die Basis durch Wasserstoff nicht reduzieren, so wird das Uran

leicht in höherer Temperatur, man trocknet es deshalb in der Siedhize des Wassers.

Reduzirt man uransaure Salze, deren Basen durch Wasserstoff leicht zersetzbar sind, so erhält man Legirungen, zuweilen aber auch nur Metallgemenge in Form grauer pyrophorischer Pulver. Zersetzt man uransaure Alkalien, so erhält man metallisches Uran mit Alkali gemengt, allein das Pulver entzündet sich sogleich an der Luft.

Uransaures Blei auf gleiche Weise behandelt, liefert eine pyrophorische Legirung.

Analyse uranhaltiger Körper.

2140. Da das Uran basische und saure Rolle zugleich spielt, so ist es schwer quantitativ zu bestimmen. Man bestimmt es gegenwärtig als weißgeglühtes Drydul; vielleicht könnte man hierzu der sehr beständigen Verbindungen des Uranoryds mit Kali oder Natron sich bedienen, allein noch kennt man die Umstände ihrer Bildung nicht genau genug. Auch als phosphorsaures oder arseniksaures Salz ließe es sich bestimmen.

Durch die schwefelwasserstoffsauren Alkalien trennt man es von den Alkalien und alkalischen Erden; der Niederschlag muß bei abgehaltener Luft ausgewaschen, dann getrocknet und weiß geglüht werden, wodurch er sich in Uranorydul verwandelt. Durch kohlensaures Ammoniak, im Ueberschusse zugegeben, scheidet man das Uranoryd von den Erden und Metallyryden, welche sich nicht darin auflösen.

Da der Schwefelwasserstoff das Uran nicht aus seinen Auflösungen fällt, so wendet man ihn an, um alle diejenigen Metalle davon zu trennen, welche durch dieses Gas gefällt werden.

Die Dralsäure bildet mit dem Uranoryd ein lösliches Salz; man kann es deshalb durch diese Säure von allen Metallyryden trennen, welche mit derselben unlösliche Verbindungen bilden.

Glüht man ein Gemenge von Uranoryd mit irgend einem durch Kohle reduzirbaren Dryde, so läßt sich hierdurch

die Scheidung auf trockenem Wege vornehmen. Man mengt die Masse mit dem drei bis vierfachen Gewichte Glas und reducirt dann das Oxyd im kohlengefütterten Tiegel, in welchem das Uran nur in Oxydul verwandelt wird.

Das Uran läßt sich ferner von mehreren Metallen durch die kohlensauren Alkalien trennen, indem es dadurch zuerst gefällt wird.

Berzelius trennt das Uranoryd vom Kalk, indem er beide in Salzsäure auflöst und die Lösung in ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure gießt. Der Kalk fällt als Gyps nieder und wird dann durch schwachen Weingeist ausgewaschen.

Von der Thonerde läßt sich das Uranoryd durch tropfenweise zugefügtes kohlensaures Ammoniak scheiden: das Uranoryd fällt dann zuerst nieder.

Vom Eisen läßt sich das Uran trennen, indem man beide als salpetersaure Salze abdampft und im Wasser wieder auflöst; das Eisenoryd bleibt dann zurück. Man muß jedoch sehr langsam und unter beständigem Umrühren abdampfen, und die Operation, wenn es nöthig seyn sollte, selbst mehreremale wiederholen. Sind beide, Uran und Eisen, höchst oxydirt, so fällt man durch überschüssiges kohlensaures Alkali, welches das Uran wieder auflöst.



Capitel XVII.

Kupfer. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Kupfer.

(Synon. Lat. Cuprum, Venus. Franz. Cuivre.)

2150. Das Kupfer war schon den Alten bekannt und wurde lange vor dem Eisen bereits angewendet. Schon in der ältesten geschichtlichen Zeit ist die Rede von Bronze oder von einer Legirung von Kupfer und Zinn, dessen Härte so bedeutend ist, daß man Schneidwerkzeuge und Waffen in einer Zeit schon verfertigen konnte, wo das Eisen entweder noch gar nicht gekannt, oder wenigstens doch sehr selten war.

Das Kupfer ist roth und hat einen deutlich wahrnehmbaren unangenehmen Geruch und Geschmack. Alle Kupferpräparate sind giftig. Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Kupfers ist $\approx 8,788$, das des gehämmerten $\approx 8,878$.

Man täuschte sich häufig hinsichtlich des spezifischen Gewichtes, weil man Kupfer für rein hielt, welches noch mit Drydul verunreinigt war. Berzelius fand folgende Dichtigkeiten:

geschmolzenes Kupfer	8,83
Kupfer in zwei Linien dicken Zylindern	8,946
„ in gewalzten Zylindern	8,958

Das spezifische Gewicht nimmt durch Hämmern oder Walzen zu; das sehr Drydulhaltige Rosettenkupfer wiegt oft nur 8,5.

Das Kupfer ist kalt und warm hämmerbar; nach dem Eisen ist es das zähste Metall. Es schmilzt bei 27° Wedgw. und krystallisirt beim langsamen Erkalten in Octaedern. Setzt man es in verschlossenen Gefäßen längere Zeit einer sehr

hohen Temperatur aus, so verliert es nicht merklich an Gewicht. Daß an der Luft geschmolzene Kupfer überzieht sich mit einer dünnen Drydhaut, von der ein Theil von Kupfer selbst eingesogen werden kann, wodurch dessen Dehnbarkeit vermindert wird. Wenn es weißglüht und mit der Luft in Berührung ist, so bilden sich Dämpfe; diese Dämpfe aber sind kleine Kügelchen von Drydul, welche immer einen metallischen Kern haben. Wahrscheinlich werden dieselben nur durch den Luftstrom emporgerissen und sind nicht eigentlich flüchtig.

Noch kennt man keine bestimmte Verbindung zwischen Kupfer und Kohlenstoff; dieses Metall wird zwar etwas spröde, wenn man es mit Kohle in Berührung schmelzt, allein so bald es an der Luft etwas geglüht wird, so bekommt es seine vorige Dehnbarkeit wieder. Es scheint also, daß sich etwas Kohlenkupfer bildet, welches im Metall zertheilt, dieselbe Veränderung, wie Spuren von Dryd im Kupfer erzeugt.

- *) Fremdartige Bestandtheile, wenn auch nur in geringer Menge dem Kupfer beigemengt, vermindern die Festigkeit desselben in höheren Temperaturen bei Weitem mehr als in der gewöhnlichen Temperatur; sie bewirken nämlich den Rothbruch. Nur das dem Kupfer beigemengte Kupferoxydul macht hieran eine Ausnahme, indem es die Geschmeidigkeit desselben bei gewöhnlicher Temperatur weit mehr als in der Hitze vermindert. Es entsteht dadurch der Kaltbruch. Rothbrüchiges Kupfer kann daher durch Zusatz einer erforderlichen Menge Kupferoxydul wesentlich verbessert werden.

Ist das Kupfer lange feuchter Luft ausgesetzt, so oxydirt es und überzieht sich mit einem grünen Gemenge von Drydhydrat und kohlensaurem Kupfer. An der Luft gegläht, bildet sich auf dessen Oberfläche ein Überzug von Drydul, der sich abschuppt und Kupferhammerschlag genannt wird. Glüht man länger, so verwandelt sich dieser in Dryd. Das Kupfer zersetzt das Wasser weder in gewöhnlicher Temperatur, noch in der Hitze, ja selbst nicht unter Mitwirkung der Säuren wie dieß z. B. das Eisen thut.

Im fein zertheilten Zustande entzündet sich das Kupfer, wenn man es mit glühenden Kohlen berührt und glimmt gleich Zunder; stellt man diesen Versuch im Sauerstoffgase an, so ist die Verbrennung ziemlich lebhaft und das Metall verwandelt sich in Dryd.

Die oxydirenden Säuren wirken kräftig auf das Kupfer ein; die Salpetersäure löst es unter Stickstofforydentwicklung auf; ebenso wirkt die salpetrichte Säure. Die concentrirte Schwefelsäure greift das Kupfer wenig an, selbst beim Erhitzen nicht sonderlich; es rührt dieß aber davon her, daß das Kupfer ein schwefelsaures Salz bildet, welches, da es in der Schwefelsäure sehr schwer löslich ist, das Metall mit einer Rinde überzieht und es so gegen die weitere Einwirkung der Säure schützt. *)

Die verdünnte Salzsäure wirkt nicht auf das Kupfer, selbst im concentrirten Zustande wirkt sie nur wenig darauf ein, wenn die Luft nicht mit in Berührung ist. Die Alkalien bewirken die Drydation des Kupfers bei Luftanwesenheit sehr leicht, besonders das Ammoniak wirkt sehr kräftig. Das saure weinsteinsaure, das saure schwefelsaure Kali, so wie die verschiedenen fetten Körper wirken ganz ähnlich auf das Kupfer, sobald die Luft zugleich damit in Berührung kommt.

*) Die Schwefelsäure greift bei Siedhize in der That das Kupfer weit kräftiger und leichter an, als der Hr. Verfasser behauptet; es kommt nur darauf an, daß es in kleinen Fragmenten, z. B. als Kupferblechabfälle, der Säure viel Berührungspunkte darbiete. Die Schwefelsäure wird zum Theil, indem sie Sauerstoff an das Metall abgibt in schweflichte Säure verwandelt, während ein anderer Antheil Schwefelsäure mit dem erzeugten Kupferoxyd, Kupferoxyd bildet. (S. Anmerkung zu S. 139.) H. u. E.

Auch verdünnte Auflösungen von Alkalien können das Kupfer oxydiren, weil sie Sauerstoff aus der Luft enthalten, während gesättigte Lösungen, die nichts davon enthalten, keine Einwirkung darauf zeigen.

Die beiden Dryde des Kupfers werden durch Wasserstoff leicht bei einer die Rothglut noch nicht erreichenden Temperatur reduziert. Auf diese Weise läßt sich das reinste Kupfer darstellen. Auf nassem Wege wird es durch Eisen und Zink leicht reduziert.

2151. Das im Handel vorkommende Kupfer enthält, bevor es durch die Walzen gegangen, immer fremdartige Bestandtheile; reiner aber ist es, nachdem diese mechanische Operation mit ihm vorgenommen worden, weil durch das wiederholte Anwärmen die anwesenden Metalle oxydirt werden. Fast immer enthält es Blei und oft auch Antimon. Spuren von Blei scheinen seiner Zähigkeit nachtheilig zu seyn; ist das Kupfer schön roth und liefert es ziemlich zähen Draht, so kann der Bleigehalt kaum bemerkbar seyn. Gewöhnlich enthält es kaum 1000 Blei, zuweilen aber steigt der Bleigehalt bis 10000; sehr selten ist es ganz bleifrei.

Man fügt sogar dem Kupfer bisweilen etwas Blei in dem Moment hinzu, wo es in Rosetten gegossen wird. Vorzüglich geschieht dieß dann, wenn es zu lange in der Luft geglüht worden, wodurch es leicht zu schnell erstarrt, wenn dieser Zusatz nicht geschieht. Ein Tausendtel Bleigehalt macht

darin vorhanden waren, sondern das Kupfer muß als eine Legirung von Eisen, Calcium und Kalium in folgenden Verhältnissen angesehen werden:

Kupfer . . .	99,12
Kalium . . .	0,38
Calcium . . .	0,33
Eisen . . .	0,17
	<hr/> 100,0

Berthier bemerkte übrigens, daß da das Eisen die Qualität des Kupfers verringert, so müßte die große Dehnbarkeit der untersuchten Probe ohne Zweifel von den Alkalimetallen und vielleicht nur allein vom Kalium herrühren. Er glaubte auch, daß man diese große Hämmerbarkeit vielleicht nach Belieben erzeugen könnte, wenn man feines Garkupfer in Tiegeln mit etwas Weinstein oder mit Kohlen niederschmelzen würde, die vorher mit einer Auflösung von kohlen-saurem Kali befeuchtet worden. Berthier führt nämlich zur Unterstützung seiner Behauptung an, daß man bisher schon, um sich sehr weiches Kupfer zu verschaffen, dasselbe zwischen Kohlen im Tiegel schmelzte. *)

2152. Das Kupfer kommt in vielen Mineralien vor; man findet es als gediegenes Kupfer, als Schwefelkupfer, als silberhaltiges Schwefelkupfer; ferner im Kupferkiese, der ein Doppelsulphurid von Eisen und Kupfer ist und im Fahl-erz, das Antimon, Silber, Wismuth und Arsenik im geschwefelten Zustand enthält. Es findet sich das Kupfer in der Natur aber auch als Drydul, als Dryd, als schwefel-saures Salz, als Drydchlorid, als phosphor-saures Salz, als grünes und blaues wasserhaltiges und als wasserfreies kohlen-saures Dryd und endlich als arsenik-saures Salz. Gewöhnlich kommt das Kupfer nur im Ur- und Übergangsgebirge vor, zuweilen aber auch im Flözgebirge im bitum-nösen Mergelschiefer. Das gediegene Kupfer findet man in mehreren Gruben krystallirt in Würfeln, in Octaedern, so wie

*) Schubarth sucht die vorzügliche Qualität dieses Kupfers, was wohl aus der Gegend von Besançon gewesen seyn mag, wo in Frankreich das reinste Kupfer gewonnen wird, nicht im Kalium, sondern in der Abwesenheit fremder schädlicher Bestandtheile. N. u. G.

auch äftig und baumförmig, als Blech ic.; es hat dann alle Eigenschaften des künstlich gewonnenen Kupfers und ist sehr rein.

Kupferoxydul. (Lat. *Cuprum oxydulatum*.

Franz. *Protoxide de cuivre*.)

2153. Das Kupferoxydul ist roth; man findet es theils wasserfrei, theils als oraniengelbes Hydrat. Es ist leicht schmelzbar. An der Luft erhitzt, absorbirt es Sauerstoff und verwandelt sich in Dryd; mit den Säuren bildet es wenig beständige Salze, die leicht in Drydsalze und metallisches Kupfer zerfallen. Die Salzsäure löst es auf und bildet damit Kupferchlorür. Auch das Ammoniak löst es auf und bildet eine farblose Solution damit, die an der Luft sich schnell lasurblau färbt. Die Schwefelsäure und sogar die verdünnte Salpetersäure verwandeln es sogleich in fein zertheiltes Kupfer und in Drydsalze.

Man erhält das Kupferoxydul durch Zersetzung des Chlorürs mittelst kochender Alkalilauge; es fällt dann als oraniengelbes Hydrat nieder. Es läßt sich auch durch Kochen des essigsauren Kupferoxyds mit Zucker darstellen; in diesem Falle wird das Dryd durch den Kohlenstoff des Zuckers zu Drydul reduzirt, welches sich als krystallinisches Pulver aus der Auflösung absetzt. *)

Das natürlich vorkommende Kupferoxydul ist unter dem

und Sibirien. Oft ist es zum Theil schon in kohlensaures Kupfer umgewandelt. Spezif. Gew. = 5,6. Es ist in Salzsäure und Salpetersäure auflöslich, wobei letztere Stickstofforyd entbindet. Bisweilen kommt es als Ziegelerz mit Eisenoryd verbunden vor; Fundort: Rheinbreitenbach, Oberharz etc. Das reine Drydul enthält

2 At. Kupfer . .	791,3	88,78
1 At. Sauerstoff .	100,0	11,22
	891,0	100,0

Man wendet es in der Glasmaleret zur Erzeugung des Rubinglases an. (S. Anmerkung zu S. 1524.)

Kupferoryd. (Cuprum oxydatum — Deutoxide de cuivre.)

2154. Das Kupferoryd ist dunkelbraun, fast schwarz, glanzlos und sehr schwer schmelzbar. Durch brennbare Körper wird es schon in ziemlich niedriger Temperatur entweder zu Drydul oder zu Metall reduziert. Der Wasserstoff reduziert es schon weit unter der Rothglühhitze vollständig, wobei sich Licht entwickelt; auch die Kohle bewirkt dasselbe in der Hitze, und zwar mit einer Art von Explosion, wenn das Gemenge recht innig gewesen. Die Kohlen- und Wasserstoffreichen organischen Körper reduzieren dieses Dryd gleichfalls. Es zieht an der Luft Feuchtigkeit an.

Das Drydhydrat ist blau und besitzt einen höchst widrigen Geschmack; es ist sehr wenig beständig und zersetzt sich im heißen Wasser, indem es in braunes Dryd übergeht und seinen Wasserhalt verliert. Da es nur schwer im hydratischen Zustand zu erhalten ist, so vermischt man es bei der Tapetenfabrikation, wo es als blaue Farbe dient, mit andern Substanzen, um das Wasser zu fixiren. Man bereitet so durch Zusatz von Kalk, Thonerde, Kiesel-erde, Eiweiß und Leim das falsche Bergblau. An der Luft zieht das Drydhydrat Kohlensäure an; allein das so bereitete Bergblau wird in kurzer Zeit grün.

Das geglühte Dryd wird vom Ammoniak nicht aufgelöst, dagegen ist das Drydhydrat darin etwas löslich und liefert eine blaue Solution. Wässriges Chlor löst das Hy-

brat ebenfalls in geringer Menge auf; die Auflösung ist blan und zerfällt sich in der Siedhitze. In saurem oralsaurem und saurem weinsteinsaurem Kali ist das Dryd auflöslich. Durch schweflichte Säure wird es als Hydrat zerfällt. Es bildet sich schweflichtsaures Drybul und schwefelsaures Dryd.

Das Glas und die Flüsse werden durch Kupferoryd grün gefärbt, weshalb man es auch in der Glasmalerei anwendet. Von den Chemikern wird es bei der Analyse organischer Stoffe benützt, welche in der Glühhitze dadurch in Wasser und Kohlensäure und freien Stickstoff verwandelt werden, wenn Letzterer nämlich darin enthalten ist.

Das Kupferoryd besteht aus

1 At. Kupfer	395,6	79,83
1 At. Sauerstoff	100,0	20,17
	495,6	100,0

Das Drydhydrat enthält 2 At. Wasser.

Man findet das Kupferoryd als Kupferschwarze in der Natur z. B. in Kupferberg (Schlesien) und in Zellerfeld am Harz. Diese ist pulverig, schwarz, glanzlos und gewöhnlich ein Begleiter anderer Kupferminern, woraus es durch Drydation hervorging. Von diesen kann es durch Digeriren mit kohlensaurem Ammoniak geschieden werden, welches das Dryd auflöst. Dieses Mineral ist übrigens selten und scheint secundärer Bildung zu seyn.

Sobald dieser gehörig abgetropft ist, so reibt man ihn mit $\frac{1}{2}$ Thl. Aëkalk, der zu Brei angemacht worden, und mit $\frac{1}{2}$ Thl. aufgelöster Pottasche schnell zusammen. Will man die Masse in Flaschen aufbewahren, so fügt man noch $\frac{1}{2}$ Thl. Salmiak und $\frac{1}{2}$ Thl. Kupfervitriol hinzu; dadurch wird das Kali gesättigt und etwas Kupferammoniak gebildet, wodurch die Farbe lebhafter erscheint. Zuweilen aber wird dieselbe beim Trocknen grün, weshalb sie nicht mit Zuverlässigkeit anzuwenden ist. Die Fabrikanten liefern sie daher auch in nassem Zustand als Brei in den Handel.

Kupferüberoryd. (Tritoxide de cuivre.)

2155. Thenard bereitete es mittelst einer verdünnten bis auf 0° abgekühlten Auflösung von salpetersaurem Kupfer, in die er oxydirtes Wasser tröpfelte und hierauf gerade so viel Kali zugab, daß die Säure kaum damit gesättigt wurde. Das niederfallende Überoryd enthält noch Wasser, ist braun und giebt sehr leicht Sauerstoff ab, indem es sich in Dryd reduziert. Es enthält 1 At. Kupfer 66,5 und 2 At. Sauerstoff 33,5.

Kupferchlorür. (Protochlorure de cuivre.)

2156. Proust entdeckte diese merkwürdige Verbindung, welche sich immer bildet, wenn man ein Kupferorydsalz mit einer Zinnchlorürauflösung zusammenbringt.

Das wasserfreie Chlorür ist weiß im fein zertheilten Zustand, geschmolzen aber erscheint es hellgelb. Die Hitze verändert es nicht, an der Luft wird es schnell grün und verwandelt sich in Chlorid und Drydchlorid. Im Wasser ist es unlöslich, bildet aber mit Salzsäure eine farblose Auflösung, die durch Wasser leicht zersetzt wird, indem sich viel Chlorür absetzt, das sich an der Luft grün färbt. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht auf dieses Chlorür; dagegen reagirt die Salpetersäure augenblicklich darauf, färbt es violett, dann blau und zuletzt grün; man hat dann eine einfache Auflösung von Kupferoryd.

Das Ammoniak löst es zur farblosen Flüssigkeit auf, welche sich an der Luft dunkelblau färbt.

Man bereitet dieses Chlorür, indem man 1 At. Kupferfeilspäne und 1 At. Kupferoxyd zusammen mit Salzsäure behandelt. Beide lösen sich darin zugleich auf. Man dampft die Auflösung in einer Retorte ab, um die Luft abzuhalten und erhitzt dann den Rückstand bis er in den feurigen Fluß kommt.

Es bildet sich dieses Chlorür ferner, wenn man Salzsäure auf metallisches Kupfer bei Anwesenheit einer bestimmten Menge Luft einwirken läßt, oder auch wenn man Kupfer mit Kupferchlorid zusammenbringt. Geht die Bildung langsam, so krystallisirt es oft in kleinen farblosen Tetraedern. Endlich entsteht dieses Chlorür noch, wenn man Chlorid mit einer Zuckerauflösung kocht; es setzt sich ersteres dann als weißes Pulver ab. Es besteht aus 1 At. Kupfer = 395 und 1 At. Chlor 221,3 oder in 100 Thl. aus 64,1 K. und 35,9 Ch.

Kupferchlorid. (Bichlorure de cuivre.)

2157. Trocken ist es leberbraun, an der Luft aber wird es durch Wasserabsorption blau. Im Wasser und Alkohol ist es leicht löslich und da es sehr zerfließlich ist, so krystallisirt es nur schwierig. In der Hitze verliert es sein Wasser, kommt in den feurigen Fluß und verwandelt sich unter Chlorentbindung in Chlorür. Wird es mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge Alkali versetzt, so

Man bereitet das Kupferchlorid direkte, indem man Chlor über erhitztes Kupfer hinleitet; einfacher ist es aber, Salzsäure auf Kupferoxyd wirken zu lassen. Die wohlfeilste Methode ist jedoch unstreitig, wenn man Kupfervitriol durch Chlorcalcium zersetzt. Der gefällte Gyps wird abfiltrirt, die Auflösung bis zur Syrupsdicke abgedampft und dann mit Alkohol versetzt, welcher das Chlorid auflöst und den noch vorhandenen schwefelsauren Kalk fället. Nimmt man etwas überschüssigen Kupfervitriol, so erhält man auf diese Weise sehr reines Chlorid. Es besteht aus 1 At. Kupfer = 395,6 und 2 At. Chlor = 442,6 oder in 100 Thl. aus 47,1 K. 52,9 Cl.

Kupferbromür. (Bromure de cuivre.)

2158. Das Kupfer verhält sich gegen Brom gerade wie gegen Chlor. Das Bromür ist in dünnen Blättchen durchscheinend; im Wasser ist es unauflöslich. Die Salzsäure löst es auf, ohne es zu zersetzen, die Essigsäure wirkt gar nicht darauf ein, ebenso wenig die concentrirte und kochende Schwefelsäure. In einer Röhre kann es stark erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden, während es an der Luft im Tiegel erhitzt, Dämpfe entwickelt, die die Flamme grün färben, und zuletzt Kupferoxyd als Rückstand hinterläßt.

Kupferbromid. (Bibromure de cuivre.)

2159. Löst man Kupferoxyd in Bromwasserstoffsäure auf, so erhält man das Bromid. Die Auflösung desselben ist grün, durch Abdampfen aber färbt sie sich kastanienbraun und liefert beim Erkalten Krystalle. Dieses Bromid krystallisirt übrigens schwierig wegen seiner leichten Zerfließbarkeit. Zur Trockniß abgedampft wird es bleigrau metallisch glänzend. In einer die Rothglut noch nicht ganz erreichenden Hitze giebt es Brom ab und wird Bromür.

milauflösung befeuchtet, und die sich ansetzende grüne Kruste immer wieder abträgt; es ist dies das ächte Braunschweiger Grün. H. u. G.

Jodkupfer. (Iodure de cuivre.)

2160. Man kennt diese Verbindung noch wenig. Sie entsteht, wenn man eine Kupferorydauflösung in eine Auflösung von Jodbalkalimetall gießt. Es bildet sich ein grauer Niederschlag, der ein Gemenge von Kupferiodür und Jod zu seyn scheint.

Halbschwefelkupfer. (Protosulfure de cuivre.)

2161. Es giebt zwei Kupfersulphuride, wovon das eine dem Drydul und das andere dem Dryd entspricht. Das Wichtigste ist das in der Natur vorkommende Halbschwefelkupfer oder der Kupferglanz (Kupferglaserz). *) Er ist dert, matt und hat eine blätterige Struktur; seine Schmelzbarkeit ist so groß, daß es schon über eine Kerzenflamme gehalten fließt. Das spezifische Gewicht steht zwischen 4,7 und 5,3. Es ist sehr milde, dunkelgrau und metallisch glänzend. Durch Glühen an der Luft wird es zersetzt; in den oxydirenden Säuren löst es sich leicht auf, dagegen nur sehr schwierig in den übrigen.

Durch Wasserstoff wird es nicht reduziert. Es verbindet sich leicht mit andern Sulphuriden, wie mit denen des Eisens, Bleis und Wismuths und bildet damit mehrere sehr

Man erhält das Halbschwefelkupfer, wenn man ein Gemenge von den drei Theilen Schwefel mit acht Theilen Kupferfeilspänen erhitzt. Die Masse erglüht heftig und entwickelt bei einem Ueberschusse von Kupfer, Wasserstoffgas; Schwefelwasserstoff aber, wenn ein Schwefelüberschuß vorhanden ist. Selten ist die geschmolzene Masse gleich anfangs reines Schwefelkupfer, denn gewöhnlich enthält sie noch Kupferüberschuß. Pulverisirt man sie wieder und glüht sie aufs Neue mit der Hälfte ihres Gewichtes Schwefel, so erhält man reines Halbschwefelkupfer. Das Produkt ist eine krystallinische Masse und gleicht dem Kupferglanz. Es besteht aus 2 At. Kupfer = 791,4 und 1 At. Schwefel = 201,1 oder in 100 Thl. aus 79,73 K. und 20,27 S.

Einfach: Schwefelkupfer. (Bisulfure de cuivre.)

2162. Dieses Sulphurid bildet sich, wenn man Schwefelwasserstoff in eine Kupferoxydauslösung leitet; *) es fällt dann als schwarzbrauner Niederschlag zu Boden; dieser oxydirt sich sehr leicht an der Luft. Man erhält ihn gewöhnlich bei Analysen, allein wegen seiner Unbeständigkeit ist er nicht geeignet, um den Kupfergehalt daraus direkte zu berechnen; man verwandelt ihn deshalb zuvor durch Glühen an offener Luft in Dryd. Es enthält dieses Sulphurid 1 At. Kupfer = 395,6 und 1 At. Schwefel = 201,1 oder in 100 Thl. 66,3 K. und 33,7 S.

Kupferties.

2163. Es kommt unter diesem Namen ein Doppelsulphurid von Kupfer und Eisen sehr häufig in der Natur vor, welches für die Kupfergewinnung von großer Wichtigkeit ist. Es bildet diese Miner im Ur- und Übergangsgebirge mächtige Gänge. Die Kupfergruben zu St. Bel bei Lyon, zu Derbyshire, Freiberg, am Harz, so wie die in Böhmen, Ungarn und Schweden gehören hierher.

*) Auch in der Natur kommt es als Kupferindig vor, der nach Kalmus aus 64,7 Kupfer, 26 Schwefel und etwas Blei und Eisen besteht. N. u. K.

Der Kupferkies hat Metallglanz, ist messinggelb und krystallisirt in Tetraedern. Er schmilzt schon bei ziemlich niedriger Temperatur und erleidet dann keine Veränderung. Stark in verschlossenen Gefäßen gegläht, verliert er etwas Schwefel aus dem Schwefeleisen; an der Luft kalzinirt verwandelt er sich, wenn man schwächeres Feuer giebt, in schwefelsaure Salze, in höherer Temperatur aber bildet sich nur schweflichte Säure nebst Kupfer- und Eisenoryd. Durch die nicht oxydirenden Säuren wird der Kupferkies nicht angegriffen, um so leichter dagegen von Salpetersäure und Königswasser.

Von dem ihm sehr ähnlichen Schwefelkies unterscheidet sich der Kupferkies durch sein dunkleres Gelb und durch seine geringere Härte, da er nicht wie jener am Stahle Funken giebt. Mit Salpetersäure behandelt liefert er sogleich eine bläulich grüne Auflösung, während die Schwefelkiesauflösung gelb ist.

H. Rose fand im Kupferkies:

2 At. Eisen . . .	678	29,8
2 At. Kupfer . . .	792	34,8
4 At. Schwefel . . .	804	35,4
	2274	100,0

Diese Mischung entspricht einer Verbindung von 1 At. Anderthalbschwefeleisen und 1 At. Halbschwefelkupfer.

Um den Kupferkies zu auflösen, behandelt man ihn

us der erhaltenen Auflösung fället man durch Schwefelwasserstoff den Kupfergehalt, der dann als Schwefelkupfer abgesehen, und durch Glühen in Kupferoryd verwandelt wird.

Es giebt eine andere Verbindung von Schwefelkupfer mit Schwefeleisen, das Buntkupfererz, das durch die Vielfaltigkeit seiner Farben sich auszeichnet. Es ist roth, braun, violett, grün und blau, läßt sich durch den Fingerringel rizen und enthält, verglichen mit dem Kupferkies, für dieselbe Quantität Underthalb Schwefeleisen, die doppelte Menge Schwefelkupfer. Klaproth analysirte eine schöne Varietät von Hitterdahl in Norwegen und fand darin vier mal mehr Schwefelkupfer als im Kupferkies.

Fahlerz. (Cuivre gris.)

2164. Das Fahlerz und die verwandten kupferhaltigen Mineralien sind Verbindungen von Kupferkies mit Arsenik oder Antimonmetallen; zuweilen findet sich auch Schwefelber darin und gewöhnlich ist es mit Schwefelblei, Schwefelant und sogar mit Schwefelquecksilber gemengt. Diese Erze haben eine sehr komplizirte Mischung, weshalb es auch schwierig zu bestimmen ist, wie die Elemente derselben mit einander verbunden sind. Berzelius macht aus sämtlichen Verbindungen dieser Art vier Varietäten: 1.) das Bleifahlerz, ein Gemenge von Kupferkies und Antimonblei; 2.) das Kupferfahlerz, ein Gemenge von Kupferkies mit Antimonkupfer; 3.) das Graugültigerz, ein Gemenge von Kupferkies und Schwefelantimon; 4.) das Schwarzgültigerz, ein Gemenge von Kupferkies und Schwefelber.

Das gewöhnliche Fahlerz ist stahlgrau, oft stark metallisch glänzend; als Pulverschwarz, bisweilen ins Röthliche spielend. spez. Gew. $\approx 4,86$, aber auch oft abweichend davon. Es krystallisirt gleich dem Kupferkies in Tetraedern. Die Farbe variirt sehr, je nachdem es Arsenik oder Spießglanz enthält; in letztern Falle ist es immer dunkler.

Aus nachstehenden Analysen geht hervor, wie schwierig es ist, die Zusammensetzung dieser Erze durch eine allgemein gültige stöchiometrische Formel auszudrücken.

Klaproth fand in mehreren Varietäten des lichten Fahlerzes aus den Gruben von Freiberg.

	Hohe Birke.	Krauer.	Sonst.
Kupfer	41,0	48,0	42,5
Arsenik	24,1	14,0	15,6
Eisen	22,5	25,5	27,5
Schwefel	10,0	10,0	10,0
Silber	0,4	0,5	0,9
Spießglanz	0,0	—	1,5
	98,0	98,0	98,0

Das dunkle Fahlerz, Grau- und Schwarzgläufigerz ist dem vorigen ähnlich, unterscheidet sich aber wesentlich wieder dadurch, daß das Arsenik durch Spießglanz darin ersetzt wird. *) Klaproth fand

	Gremniß.	Kapnick.	Ungarn.	Annaberg.	Klausthal.	Wollsch.
Kupfer	31,36	37,75	39,0	40,25	37,5	26,0
Eisen	3,30	3,25	7,5	13,50	6,5	7,0
Arsenik	—	—	—	0,75	—	—
Spießglanz	34,09	22,0	19,5	23,00	29,0	27,0
Silber	14,77	0,25	—	0,30	3,0	13,2
Schwefel	11,50	28,00	26,0	18,50	21,5	25,5
Zink	—	5,0	—	—	—	—
Quecksilber	—	—	6,25	—	—	—
	95,02	96,25	98,25	96,30	97,5	98,7

Selenkupfer. (Seleniure de cuivre.)

2165. Fället man schwefelsaures Kupfer durch Selenwasserstoff, so erhält man schwarze Flocken von Selen-

hmelzbar, weiß, spröde, krystallinisch und so hart wie Stahl. Man erhält es, wenn man auf geschmolzenes Kupfer allmählich kleine Phosphorstücke wirft, oder über rothglühende Kupferdrähte Phosphordampf leitet. Auch läßt es sich durch Reduktion des phosphorsauren Kupfers mittelst Kohle darstellen, oder auch, indem man ein Gemenge von Kupfer, phosphorurem Kalk und Kohle im Tiegel glüht. *) Dieses Phosphorkupfer enthält 2 At. Kupfer = 80 und 1 At. Phosphor = 20.

Andere Varietäten von Phosphorkupfer entstehen, wenn man Phosphorwasserstoffgas mit Kupfersalzen zusammenbringt, allein diese Produkte sind sehr unbeständig und bilden an der Luft leicht Phosphorsäure. Frisch bereitet sind schwarzbraune Pulver.

Arsenikkupfer. (Arséniure de cuivre.)

2167. Das Arsenikkupfer ist graulich weiß und in Bruchernig. Man bereitet es wie Phosphorkupfer, indem man Kupfer mit einem Arseniküberschuß rothglüht. Das Produkt enthält 2 At. Kupfer = 62,8 und 1 At. Arsenik = 37,2.

Auch wenn man Arsenikwasserstoffgas auf Kupfersalze einwirken läßt, entstehen verschiedene Arten von Arsenikkupfer, welche sich gleich dem Phosphorkupfer als schwarze Pulver darstellen. Während dieses aber sich im Quecksilber nicht auflöst, verbindet sich das Arsenikkupfer sehr leicht damit und bildet eine dicke Amalgammaße, die sich vom überschüssigen Quecksilber von selbst abscheidet.

Kupfersalze.

2168. Man kennt Drydul- und Drydsalze des Kupfers; die erstern sind nicht sehr beständig und noch wenig untersucht; die zweiten aber kennt man ziemlich genau.

Drydulsalze. Löst man sie in viel Wasser auf, so zerlegen sie sich in Drydsalze und metallisches Kupfer. Die unlöslichen Drydulsalze werden orangengelb durch die ätzenden und kohlen-sauren firen Alkalien gefällt. Durch Salpetersäure und Chlor können sie schnell und selbst in der Kälte

*) Eine Verbindung von Kupfer mit weniger als $\frac{1}{12}$ Phosphor kann zu Schnel-Instrumenten gebraucht werden. N. u. E.

in Drydsalze verwandelt werden, weshalb sie leicht zu erkennen sind.

Drydsalze. Die auflösliehen sind blau oder grün, besonders wenn sie im Wasser wirklich aufgelöst sind. Im wasserfreien Zustand erscheinen sie entweder blau oder braun. Durch die Alkalien werden sie blau gefällt, und das überschüssige Ammoniak löst den Niederschlag zur lasurblauen Flüssigkeit wieder auf. Die schwefelwasserstoffsäuren Salze und die auflösliehen Schwefelmetalle fällen sie braun oder schwarz; desgleichen der Schwefelwasserstoff für sich allein schon. Das gelbe Cyaneisenkalium erzeugt in den Kupferorydauflösungen einen kastanienbraunen oder blutrothen Niederschlag, und ist das empfindlichste Reagens dafür. Galläpfelaufguß fället sie grau; durch Eisen, Zink und Blei wird metallisches Kupfer daraus reduziert.

Das metallische Kupfer selbst verwandelt die Drydsalze in Drydsulfalze. Die oralsäuren, benzoesauren und bernsteinsäuren Salze fällen die Kupferorydauflösungen.

Die Kupferorydsalze sind giftig und erzeugen fast immer heftige Kolik, die oft schon nach einigen Stunden, aber auch erst nach 1—2 Tage eintritt.

Da das Kupfermetall nicht giftig ist und das Eisen das Kupfer reduziert, so kann man Eisenfeile als sicheres Mittel gegen Kupfervergiftungen geben. Man giebt 15—20 Gran Eisenfeilspäne in Honig und wiederholt die Gabe alle

Säulen oder Tafeln. Spec. Gew. = 2,19. Es löst sich in 4 Thl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur auf, während von kochendem Wasser schon 2 Thl. zur Auflösung hinreichen. Es schmeckt herb metallisch, sehr widrig und erregt leicht Erbrechen. Beim Krystallisiren nimmt es viel Wasser auf. An der Luft verwittert es an der Oberfläche etwas und wird trübe und weiß. Schon durch mäßiges Erhitzen verliert es sein Krystallwasser, ohne jedoch zersetzt zu werden und bildet dann im wasserlosen Zustand ein blaulich weißes Pulver. In hoher Temperatur wird es vollständig zersetzt, indem sich die Schwefelsäure verflüchtigt und das Kupferoxyd als Rückstand bleibt; erstere zerfällt dann zum Theil von selbst wieder in schweflichte Säure und Sauerstoff.

Man bereitet das schwefelsaure Kupfer leicht, indem man schwache Schwefelsäure unter dem Zutritt der Luft auf metallisches Kupfer wirken läßt. *)

Im Großen stellt man dasselbe durch Rösten des Kupferkieses dar; man langt die geröstete Masse aus und dampft die Lauge ab. Zuweilen behandelt man auch die gerösteten Kiese mit Schwefelsäure, um das darin befindliche Kupferoxyd, was sich bei zu heftigen Rösten gebildet hat, wieder aufzulösen.

Man erhält ferner in Paris den Kupfervitriol in großen Massen bei der Zersetzung des schwefelsauren Silbers durch metallisches Kupfer. Diese Arbeit nimmt man beim Affiniren des goldhaltigen Silbers vor.

Auch natürlicher Kupfervitriol kommt vor; es ist ein Produkt der langsamen Verbrennung des Schwefelkupfers. Bisweilen findet es sich krystallisirt in den Kupfergruben, öfter aber noch in den Grubenwässern derselben. Dieses Salz besteht aus

*) Es ist dieß eine äußerst langwierige Operation; weit schneller kann man in den Laboratorien dieses Salz bereiten, wenn man concentrirte Schwefelsäure mit Kupfer erhitzt. Dabei geht aber Schwefelsäure verloren, die, indem sie Sauerstoff zur Oxydation hergibt, als schweflichte Säure fortgeht; im Großen angewendet würde diese Methode demnach keinen Vortheil bringen, zumal da man wegen der anzumwendenden Gefäße in Verlegenheit kommen würde.

N. u. E.

1 Mt. Kupferoryd . . .	495,6	49,73	} 100
1 Mt. Schwefelsäure . . .	501,1	50,27	
1 Mt. wasserfreies Salz	996,7	63,94	} 100
10 Mt. Wasser . . .	562,5	36,06	
1 Mt. kry stall. Salz	1559,2		

Das schwefelsaure Kupfer wird in der Medizin als ein schwaches Ägmittel angewendet. Zu technischen Zwecken wird ferner sehr viel gebraucht. Man kauft das zum Säen bestimmte Getraide damit ein, um es gegen den Brand zu schützen; man bereitet viele Kupferfarben daraus z. B. das Bergblau, das scheel'sche Grün, Mineralgrün, das sogenannte Braunschweiger Grün etc. In der Seiden- und Wollfärberei wird zu Schwarz viel gebraucht. *)

Der im Handel vorkommende Kupfervitriol kann mit schwefelsaurem Eisen verunreinigt seyn, was jedoch leicht zu entdecken ist, wenn man die Auflösung desselben mit Ammoniak übersättigt; das anfangs gefällte Kupferoryd löst sich vollkommen darin auf, während das Eisenoryd zurückbleibt. Zuweilen enthält er auch schwefelsaures Kupferorydul; die concentrirte wässrige Auflösung trübt sich dann beim Verdünnen mit Wasser, indem ein gelblicher Niederschlag von sehr fein zertheiltem Kupfer sich absetzt. **)

Drittel schwefelsaures Kupfer (Sulfate tribasique). Es entsteht, wenn man das neutrale Salz durch

eine zur gänzlichen Zersetzung unzureichende Menge Alkali fällt. Berzelius fand das grüne Pulver zusammengesetzt aus

2.) Aus künstlich dargestelltem Schwefelkupfer. Diese Methode liefert ein sehr reines Produkt. Man fertigt zuerst das Schwefelkupfer an, indem man entweder das Kupfer in Glasmöfen glüht und dann etwa $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes grob gestoßenen Schwefel darauf wirft (Roman und Schreiberhan) oder man schichtet das Kupfer in dünnen Scheiben mit Schwefel; letzteres geschieht in einem aus Backsteinen erbauten Ofenraum, der nach vollendeter Schichtung zugebaut und dann von außen heftig gegläht wird. Das erzeugte Schwefelkupfer wird in Glasmöfen längere Zeit kohlirt und dadurch in schwefelsaures Kupferoxydul und Oxyd verwandelt. Man laugt nun die heiße Masse in Bottichen mit Wasser aus, dem man bisweilen noch Schwefelsäure zusetzt, um die Auflösung eines dabei sich bildenden basischen Salzes zu bewirken. Der unaufgelöste Rückstand wird wiederholt geschwefelt und oxydirt; die erhaltene Lauge aber concentrirt in Lünterkästen geklärt und in kupfernen oder dieiernern Gefäßen der Krystallisation überlassen. Die Mutterlauge kann wiederum der zu versiedenden Lauge zugesetzt werden.

3.) Der Kupfervitriol kann auch aus altem Bruchkupfer oder kohlirtem Schwarzkupfer (Kohlkupfer) durch Kochen mit Schwefelsäure von 1,66 spec. Gew. bereitet werden. Dieses Verfahren kann nur in Schwefelsäurefabriken mit Vortheil betrieben werden, wo man die sich bildende schweflichte Säure in die Bleikammern leitet. Durch diesen Proceß erhält man eine schmagig weiße, zähe Masse, die wasserfrei ist und überschüssige Säure enthält. Im Wasser löst sich dieselbe zu einer schönen blauen Flüssigkeit auf, aus der, wenn sie hinlänglich concentrirt ist, das schwefelsaure Kupfer anschießt. Ist Ueberschuß von Kupfer vorhanden, so erzeugt sich ein schwarzer Rückstand von wasserfreiem drittelschwefelsaurem Kupferoxyd, der aber durch Säurezusatz auch in Kupfervitriol verwandelt werden kann.

In den Münzwerkstätten beim Weißblechen der ausgeglühten, schwarzangelautenen kupferhaltigen Silberplatten in verdünnter Schwefelsäure, so wie beim Weichen des geglähten Kupferblechs erhält man auch Auflösungen von schwefelsaurem Kupfer, die zu Vitriol versotten werden können. Man könnte zu diesem Ende auch des natürlichen Malachits und Lazurerzes sich bedienen, indem diese mit Schwefelsäure zu Vitriol verarbeitet mehr Gewinn brächten, als wenn sie zu Kupfermetall verschmolzen würden. —

Der käufliche Kupfervitriol ist oft mit Eisen oder auch Zink verunreinigt. Man erfährt dieß, indem man ihn auflöst, mit etwas Schwefelsäure übersättigt und dann durch Schwefelwasserstoff das Kupfer daraus fällt.

Man filtrirt das Schwefelkupfer und untersucht nun die abfiltrirte Flüssigkeit auf Eisen, Zink, Nickel etc., welche alle bei Säureüberschuß nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Ist das Eisen, welches gewöhnlich als Oxydul im Kupfervitriol ist, durch etwas Chlor oder durch Kochen mit einigen Tropfen Salpetersäure in Oxyd verwandelt worden, so kann die Auflösung auch durch Ammoniak niedergeschlagen werden; das Eisenoxyd bleibt dann zurück, dagegen geht das Zink mit in die Auflösung. Darin kann es

3 Mt. Kupferoxyd	63,9
1 Mt. Schwefelsäure . . .	21,6
6 Mt. Wasser	14,5
	<hr/> 100,0

erst entdeckt werden, wenn man dieselbe mit überschüssigem Kali versetzt und kocht; das Kupferoxyd fällt nun nieder, während das Zink aufgelöst bleibt und aus der Flüssigkeit, nachdem sie mit Salzsäure neutralisirt worden, durch kohlensaures Kali oder Natron als ein weißer Niederschlag gefällt wird.

Doppelsalz von schwefelsaurem Kupferoxyd und Eisenoxydul oder gemischter Bitriol. Kupferoxyd und Eisenoxydul sind isomorph und können sonach sich einander in einem Salz vertreten, ohne daß die Krystallform desselben im Wesentlichen abgeändert wird. Beide Salze verbinden sich deshalb in den mannichfaltigsten Verhältnissen mit einander und krystallisiren dann in schiefen und geschobenen vierseitigen Säulen von mehr oder weniger hellblauer, ins Grünliche spielender Farbe je nach dem Gehalt an Kupfer oder Eisen. Diese Bitriole werden auf den Bitriolhütten auf verschiedene Weise bereitet und kommen unter mehrerlei Namen im Handel vor. Zwei-Adler, Drei-Adler, Vier-Adler, Admont und Salzburger Bitriol sind die bekanntesten Sorten, in welchen Kupfer und Eisen in sehr verschiedenem Verhältniß mit einander vereinigt sind.

Hat man Kupferkies oder kupferhaltigen Schwefelkies, so werden diese Erze entweder in Haufen auf Holz oder in Glanmwöfen geröstet und dann ausgelaugt und die Lauge versotten, aus welcher dann der gemischte Bitriol anschießt. Um ihn in schönen Krystallen zu erhalten, setzt man in die Wackstäben, gerade wie bei Eisen und Kupferbitriol, Holzstäbe hinein, an welchen sich dann gewöhnlich schönere und reinere Krystalle als an den Wänden ansetzen.

Ein zweites Verfahren besteht darin, in die saure Eisenvitriollauge beim Verschmelzen Kupfer zu legen, welches allmählig sich auflöst und dann eine

Selenichtsaures Kupferoryd. (Selenite de deutoxide de cuivre.)

2170. Mengt man eine heiße Auflösung von schwefelsaurem Kupfer mit einer Solution von doppelt-selenichtsaurem Ammoniak, so bildet sich ein gelblicher flockiger Niederschlag, der sich aber bald als kleine seidenförmige Kryställchen von grünlich blauer Farbe absetzt. Diese Krystalle sind neutrales selenichtsaures Salz. Sie lösen sich weder im Wasser, noch in flüssiger Selenensäure auf. Erhitzt zerfällt dieses Salz nach und nach und hinterläßt nur Kupferoryd.

Es giebt auch ein basisches selenichtsaures Kupferoryd.

Salpetersaures Kupferoryd oder Kupfersalpet. (Nitrate de deutoxide de cuivre.)

2171. Es ist blau, krystallisirbar und sehr auflöslich in Wasser und Alkohol. Erhitzt zerfällt es sich in grünes basisches Salz und in Salpetersäure, die sich größtentheils unverändert entbindet. Das basische Salz aber zerfällt sich bei längerem Erhitzen in salpetrichen Säure, Sauerstoffgas und Kupferoryd. Durch Kohle wird es leicht reducirt, indem es zuvor mit derselben verpufft. Das Zinn wird durch dasselbe unter Erglühen oxydirt. Um dieß zu zeigen pulverisirt man dieses Salz und wickelt es, nachdem es zuvor mit einigen Tropfen Wassers befeuchtet worden, in Zinnfolie. In wenigen Augenblicken reagiren beide auf einander und es entbindet sich viel Stickstofforyd, während das Kupfer reducirt und das Zinn in Zinnsäure verwandelt wird.

lich lasurblauen durchsichtigen Säulen, wird an der Luft hellblau und undurchsichtig, indem sie Ammoniak verliert. Beim Erhitzen liefert sie reines und schwefelsaures Ammoniak und läßt Kupferorydul nebst schwefelsaurem Kupferoryd zurück. In 1 1/2 kaltem Wasser ist es löslich, dagegen ist es in Weingeist unlöslich. Nach Trautwein erhält man es in sehr schönen großen Krystallen, wenn man 1 Zhl. gepulverten Kupferoxyd in ein erwärmtes Glas bringt und mit 3—4 Zhl. Ammoniak von 0.94—0.936 spec. Gew. übergießt und schüttelt, bis sich das Salz vollständig darin aufgelöst hat. Man filtrirt hierauf die lauwarme Flüssigkeit in eine Schale und überläßt sie, mit einer Glasscheibe bedeckt, der Krystallisation. Nach 24 Stunden ist das Doppelsalz in schönen vierseitigen Säulen angeschossen; man nimmt diese aus der Mutterlauge, trocknet sie zwischen Fälschpapier und bewahrt sie in

Man bereitet das salpetersaure Kupfer, indem man das Metall in Salpetersäure auflöst, abdampft und krystallisiren läßt. *)

Aus dem salpetersauren Kupfer wird durch Glühen das Kupferoryd dargestellt, welches man zur Analyse organischer Körper anwendet. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß man dieses Salz in England zur Bereitung des schönen englischen Bergblau's gebraucht. Es besteht aus 1 At. Kupferoryd = 495,6 und 1 At. Säure = 677,0 oder in 100 Thl. aus 42,26 K. und 57,74 S.

Fünftel salpetersaures Kupfer (Nitrate quintibasique.) Dampft man eine Auflösung von salpetersaurem Kupfer ab, so entbindet sich Wasser und Säure; zuletzt aber wird die Masse dick und bildet einen grünen Klumpen von blättriger Structur, welcher ein basisches Salz ist. Man wäscht dieses mit heißem Wasser, um das noch nicht zersetzte neutrale Salz wegzuschaffen. Diese basische Verbindung enthält 5 At. Kupferoryd = 65, 1 At. Salpetersäure = 19 und 10 At. Wasser = 16.

Phosphorsaures Kupfer. (Phosphate de cuivre.)

2172. Man kennt mehrere Arten von phosphorsaurem Kupferoryd, welche theils natürlich vorkommen, theils Produkte der chemischen Kunst sind.

selbst nach dem er geglüht worden und durch Kohle leicht zu Phosphorkupfer reducirt. Auch der Wasserstoff bewirkt dessen Reduktion leicht. Dieses Salz enthält 3 At. Kupferoxyd = 52,8, 1 At. Phosphorsäure = 32,0 und 8 At. Wasser = 15,2.

Halbphosphorsaures Kupfer (Phosphate bi-basique.) Es kommt zu Liebethen in Ungarn vor und ist selten. Es ist dunkelgrün und krystallirt. Durch Glühen verliert es sein Wasser und wird braun. Dieses Mineral enthält 4 At. Kupferoxyd = 63,9, 1 At. Phosphorsäure = 28,7 und 4 At. Wasser = 7,4.

Will man dasselbe analysiren, so löst man es in Salpetersäure auf, neutralisirt die Flüssigkeit und fället daraus mittelst essigsaurem Blei die Phosphorsäure. Nachdem man das entstandene phosphorsaure Blei filtrirt hat, scheidet man durch schwefelsaures Natron den Bleiüberschuß ab und fällt hierauf durch Aiskali das Kupfer.

Um ein möglichst genaues Resultat zu erhalten, muß man das erhaltene und gewogene phosphorsaure Blei wieder durch Schwefelsäure zerlegen und aus dem gewonnenen schwefelsauren Blei die Basis berechnen und diese dann vom Gewichte des phosphorsauren Blei's abziehen, um den wahren Gehalt an Phosphorsäure zu erhalten. Dieses umständliche Verfahren ist nöthig, weil der Niederschlag von phosphorsaurem Blei nicht immer auf gleiche Weise zusammengesetzt ist.

Zwei Fünftel phosphorsaures Kupfer (Phosphate $\frac{1}{2}$ basique.) Es kommt noch ein phosphorsaures Kupfer zu Rheinbreitenbach vor, welches nach Lunn enthält: 5 At. Kupferoxyd = 62,9, 1 At. Phosphorsäure = 22,7 und 10 At. Wasser = 14,4.

Arseniksaures Kupfer. (Arséniate de cuivre.)

2173. Es existiren mehrere Verbindungen dieser Art, die noch einer genauern Untersuchung bedürfen. Sind die bisherigen Analysen richtig, so kann man sie in drei Abtheilungen bringen.

Neutrales Salz. Ein neutrales arseniksaures Kupferoxyd kennt man bis jetzt noch nicht, allein es existiren viele andere Verbindungen, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in einem sehr bestimmten Verhältniß zu jenem stehen, so daß, wenn man annimmt die Basis werde in allen durch 10 Atome ausgedrückt, die Säureatome in dem Verhältniß der Zahlen 5, 4, 3, 2 und 1 abnehmen.

1.) Blättriges. Bauquelin analysirte dieses Mineral, welches von einer andern blättrigen, durch Chevreux analysirten Varietät sich wesentlich unterscheidet.

2.) Faseriges. Es krystallisirt in vierseitigen Säulen von olivengrüner ins leberbraune sich ziehenden Farbe. Spez. Gew. = 4,28.

3.) In dreiseitigen Säulen krystallisirtes. Es ist schön bläulich grün, bisweilen sind die Krystalle undurchsichtig und fast schwarz. Spez. Gew. = 4,28.

4.) In spitzen Octaedern krystallisirtes. Die Krystalle sind gewöhnlich sekundäre Formen und zwar geschobene vierseitige Säulen mit zweiflächiger Zuschärfung.

5.) In stumpfen Octaedern krystallisirtes. Farbe himmelblau bis grasgrün variirend. Spezif. Gew. = 2,88. Es riß den Kalkspath, aber nicht den Flußspath.

Es folgen hier die Analysen dieser arseniksauren Kupfersalze:

Neutrales. (1) Kupferglimmer. (2) Olivenz.

Halbarsemittsaures Kupfer. Es ist nicht un-
wahrscheinlich, daß eine der von *Chenévix* analysirten Basen
hierher zu rechnen ist. Merkwürdig ist es, daß diese
wasserfrei ist, während alle übrigen natürlich vorkommenden
Änderungen hydratisch sind. Diese krystallisirt in spitzen
taedern und ist dunkel bouteillengrün, wenn sie in dünnen
Ättchen bei durchscheinendem Lichte gesehen wird. Sie
t den Flußspath, wiegt 4,28 und enthält 4 At. Kupferoxyd
und 1 At. Arseniksäure 42.

Viertel arseniktsaures Kupfer. Es krystallisirt
dünnen sechsseitigen Tafeln, welche wie der Glimmer leicht
altbar sind. Es ist dunkel smaragdgrün und wiegt 2,54.
m Kalkspath wird es geröstet, röst aber den Gyps. Zu-
sammengesetzt ist es aus 8 At. Kupferoxyd 58,6, 1 At. Arse-
säure 21,3 und 24 At. Wasser 20,1.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß die Verbin-
igen der Arseniktsäure mit Kupferoxyd sehr variiren. Es
zt dieß schon die Farbe derselben, welche von dunkelgrün in
lgrün, bläulich weiß und endlich in rein weiß übergeht.
züglich in Cornwallis finden sich die meisten Varietät,
, denn alle diejenigen, deren Analysen oben mitgetheilt
rden, sind von dort.

Kohlensaures Kupferoxydul. (Protocarbonate de cuivre.)

2174. *Collin* und *Taillefert* erhielten dieses Salz,
em sie Kupferchlorür durch kohlensaures Natron zersetzten.
in muß bei der Darstellung die Luft davon abhalten. Der
berschlag hat sowohl hinsichtlich seiner Farbe als seiner
igen Eigenschaften viel Ähnlichkeit mit dem Oxydul selbst.

Kohlensaures Kupferoxyd. (Lat. *Cuprum car- onicum*. Franz. Carbonate de deutoxide de cuivre.)

2175. Es giebt mehrere kohlensaure Kupferoxydsalze;
wasserfreie ist braun und kommt zuweilen in der Natur
. Man erhält es, wenn man das durch doppelte Wahl-
wandtschaft dargestellte Salz kocht. *Gay-Lussac* zeigte,

daß das kohlensaure Kupfer, anhaltend mit heißem Wasser ausgewaschen, nicht nur seinen Wassergehalt, sondern auch seine Kohlensäure verliert, und zuletzt nur schwarzes Kupferoxyd zurückbleibt.

Das wasserfreie kohlensaure Salz erhält man, wenn das hydratische kohlensaure Salz, im Wasser aufgeschlämmt, kurze Zeit gekocht wird.

Das natürlich vorkommende wasserfreie kohlensaure Kupfer ist braun, im Bruche muschlich und leicht löslich in Säuren: Nach Thomson enthält es: Kohlensäure 16,7, Kupferoxyd 60,75, Eisenoxyd 19,5, Kiesel Erde 2,10.

Wasserhaltiges, zwei drittel kohlensaures Kupferoxyd (Kupferlasur). Dieses Mineral zeichnet sich durch seine schöne blaue Farbe aus. Es ist weich und läßt sich leicht pülvern. Spez. Gew. = 3,6. Selten kommt die Kupferlasur in solcher Menge vor, daß man daraus einen Grubenbau anlegen könnte. In Chessy hat man jedoch bedeutende Massen davon vorgefunden, allein sie sind schon ziemlich ausgebeutet. Das blaue kohlensaure Kupfer kommt viel seltener als das grüne vor, gewöhnlich aber begleitet dieses das erstere.

Man analysirt das kohlensaure Kupfer auf folgende Weise:

	Klaproth. Wauquelin.	
Kupferoryd . . .	70	68,5
Kohlensäure . . .	24	25,0
Wasser	6	6,5
	100	100,0

Es läßt sich dieses Salz auch künstlich darstellen, aber das Verfahren wird geheim gehalten. In England wird es im Großen bereitet und als Bergblau (cendres bleues) in den Handel gebracht. Dieses Kunstprodukt darf übrigens nicht mit dem unter gleichem Namen in Frankreich im Handel vorkommenden verwechselt werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß man in England das salpetersaure Kupfer anwendet und der Analogie nach zu schließen, wird dasselbe durch andert-halb oder vielleicht selbst durch doppeltkohlensaures Kali zer-
setzt. Philip s fand im Bergblau: Kupferoryd 69,08, Koh-
len säure 25,46, Wasser 5,46.

Diese Analyse stimmt ganz mit der des natürlichen koh-
len sauren Kupfers überein *); beide stellen sich als zweidrittel
kohlensaures Salz dar. Dieses aber würde eigentlich beste-
hen aus

3 At. Kupferoryd . . .	1485	69,0
4 At. Kohlensäure . . .	550	25,5
2 At. Wasser	112	5,5
	2147	100,0

Halbkohlensaures Kupferoryd. Dieses bildet
sich, wenn man ein Kupfersalz durch kohlensaures Alkali zer-
setzt. Es ist unlöslich und apfelgrün. Will man es schön
darstellen, so muß man die Auflösung kochend fällen; man
erhält dann ein krystallinisches Pulver. Berzelius fand
in diesem Salze 1 At. Kupferoryd 71,84, 1 At. Kohlensäure
19,95 und 2 At. Wasser 8,21.

*) Die Kupferlasur findet sich theils krystallisirt, theils traubig und micrenför-
mig, theils derb, erdig und eingesprengt auf Gängen und Lagern in Onix,
Granwacke, Kalk und Sandstein etc. Sie wurde schon seit langer Zeit als
Malerfarbe, ächtes Berg- oder Mineralblau benutzt und vorzugsweise
aus der jetzt eingegangenen Fabrik zu Schwaz in Tyrol in den Handel
gebracht. Der Grünspan, der sich auf kupfernen oder messingenen Gefässen
in feuchter Luft bildet, gehört hierher und ist wohl vom kohlensauren Kupfer-
oryd zu unterscheiden. H. u. G.

Wir müssen jedoch bemerken, daß *Proust*, dessen genaue Arbeiten hinlänglich bekannt sind, dieses Salz gerade so wie das zwei Drittel kohlensaure Salz zusammengesetzt fand. Das von *Verzeli*us gefundene Resultat stimmt übrigens mit der Reaction der kohlensauren Salze besser überein.

Unter *Malachit* versteht man gewöhnlich reines halb kohlensaures Kupfer; zuweilen jedoch enthält derselbe kiesel- saures Kupfer beigemengt. Der *Malachit* ist nicht regelmäsig krystallisirt, sondern kommt gewöhnlich in nierenförmigen und knolligen Massen vor, die auf dem Bruche fein faserig und seidenglänzend erscheinen. Werden diese Massen zersägt, geschliffen und polirt, so eignen sie sich zu Tischplatten und machen dann wegen des in verschiedenen Richtungen erscheinenden herrlichen Glanzes einen schönen Effekt. Der *Malachit* ist ziemlich selten; die schönsten Stücke kommen vom *Uralgebirge*. *) Hier folgen einige Analysen desselben:

Kupferoxyd . . .	70,5	50	54,5
Kohlensäure . . .	18,0	7	15,0
Kieselerde . . .	0,0	26	25,3
Wasser . . .	11,5	17	5,2
	100,0	100	100,0

Kieselsaures Kupfer. (*Silicate de cuivre*)

2176. Die Kieselerde verbindet sich mit dem *Drydul* und *Dryd* des Kupfers und bildet mit dem ersten ein purpurn

Bestandtheil des herrlichen Rubinglases der alten Glasmanreien.

Blau gefärbtes Rubinglas ist nur schwierig herzustellen, weil die färbende Kraft des Kupferoxyduls so stark ist, daß schon sehr geringe Quantitäten desselben ein dunkelrothes Glas geben. Will man noch weniger Oxydul zufügen, so oxydirt es sich an der Luft höher und man erhält grünes Glas. Das Rubinglas wird also zu dunkelfarbig und ist bei durchfallendem Lichte nicht schön roth durchscheinend. Es klärt sich daraus leicht, warum die alten Glaskünstler zu nem sehr sinnreichen Verfahren ihre Zuflucht nehmen mußten, um schön roth durchscheinende und zugleich doch starke Gläser zu bekommen. (S. Thl. 2. Anmerk. zu S. 1524.)

Um das Rubinglas zu erhalten, schmelzt man jetzt gewöhnliches Glas mit Eisenoxyd und Schwefelkupfer im Übermaß zusammen; es bildet sich dann wahrscheinlich Schwefeleisen und Kupferoxydul. Zugleich bleibt aber immer etwas Eisenoxyd im Glase.

Man darf dieses Rubinglas nicht mit dem rothen Glase verwechseln, welches mittelst des Cassius'schen Goldpurpurs zu einer Zeit verfertigt worden, in welcher man das Kupferglas, dessen Darstellung erst in der neuesten Zeit wieder gelungen ist, nicht mehr bereiten konnte. Das Goldglas ist doch weit weniger durchsichtig, als das Kupferglas, und ist sich deshalb sehr leicht von diesem unterscheiden. Die Verwechselung beider Gläser mit einander hätte während der französischen Revolution beinahe sehr traurige Resultate für die Kunst herbeigeführt. Man glaubte nämlich, daß die rothen Gläser der gemalten Kirchenfenster Gold enthielten, und wollte sie deshalb zerstören, um dieses Metall auszuscheiden. Glücklicherweise zeigte sich durch wiederholt vorgenommene Analysen, daß dieß nicht der Fall war. Es geht daraus für den Künstler die Lehre hervor, daß nur solche Denkmäler gegen frühzeitige Zerstörung gesichert sind, welche aus so werthlosem Stoff verfertigt worden, daß es nicht die Mühe verlohnt, dieselben auf andere Weise zu benutzen.

Aus dem Rubinglase in Masse verfertigt man gegenwärtig undurchsichtiges Krystallglas von schmutzig ziegelrother Farbe, das zwar dem rothen Glase der Glasmalerei nicht ähnlich ist, aber doch auf eine äußerst angenehme Weise geädert erscheint.

Kieselsaures Kupferoxyd. Es ist grün und setzt sich als Mineral (Diopas oder Kupfer smaragd.) Dieser enthält nach Gmelin 2 At. Kupferoxyd, 3 At. Kieselsäure und 2 At. Wasser. Es kommt bloß in der Kirgisensippe vor. Hierher gehört auch der Kieselmalachit oder das Kupfergrün.

Kupferlegirungen.

2177. Das Kupfer verbindet sich mit den meisten Metallen und bildet damit sehr nützliche Legirungen. Wir wollen nun die in technischer Hinsicht besonders wichtigen Verbindungen sorgfältig prüfen.

Das Kupfer und die Metalle der erstern Abtheilung scheinen mit einander Verbindungen einzugehen, allein man kennt dieselben noch sehr wenig, und wir können deshalb zu dem, was beim Kupfer im Allgemeinen schon erwähnt worden (2151), nichts weiter hinzufügen. Kupfer und Eisen verbinden sich nur schwierig mit einander. Weiter unten soll von den bei Darstellung der Legirungen von Bronze und Eisen anzuwendenden Vorsichtsmaßregeln die Rede

ter leicht schmelzbaren Verbindung anwenden. Es eignen sich deshalb besonders das Roheisen oder andere leichtflüssige Eisenlegierungen zur Darstellung dieser Art von Verbindungen.

Schon sehr wenig Kupfer reicht hin, um das Eisen dünnlich zu machen. Zuweilen findet man diesen Fehler an unflüchtigem Eisen.

Messing. (Laiton.)

2178. Unter dem Messing versteht man Legierungen von Kupfer und Zink. Diese Legierungen sind verschieden. Man sucht durch sie eine Metallmasse herzustellen, welche weicher als das Kupfer ist, aber doch die Haupteigenschaften desselben besitzt, und in diesem Falle setzt man viel Zink zu, theils beabsichtigt man aber auch schönfarbige goldähnliche Gemische auf diese Weise zu erzeugen und dann verbessert man den Kupfergehalt.

Das Messing wird häufig im Handel mit der Bronze verwechselt. Die vergoldeten Bronzewaaren sind fast immer aus Messing. Die Alten kannten diese Legierung unter dem Namen Aurichalcum, und unterschieden drei Sorten, nämlich das Bergkupfer; das korinthische Kupfer, ein Produkt der Eroberung dieser Stadt eingeschmolzenen Statuen; und endlich das gewöhnliche Gelbkupfer, welches durch Schmelzen des Kupfers mit Galmey gewonnen worden.

In der neuern Zeit unterschied man viel mehr Legierungen dieser Art, deren Namen aber zum Theil wieder außer Gebrauch kamen: nämlich Messing; Gelbkupfer; Prinzmetall; Pindbeck; Manheimer Gold; Tombak; Chrysofal; Emilor; Hartmetall (Potin).

Das Messing wird gewöhnlich zu technischen Zwecken angewendet; das Hartmetall ist eine sehr grobkörnige Legierung, die nur für große Gegenstände angewendet werden kann, welche keine feine Ausarbeitung erfordern. Alle übrigen Legierungen werden dagegen nur zu Bijouterien verarbeitet.

Oft ist nur ein sehr geringer Unterschied in der Zusammensetzung dieser Legierungen und dann unterscheiden sie sich mehr durch die Behandlung des dazu verwendeten Kupfers.

Vorzüglich bemerkenswerth ist es, daß man für Legirungen dieser Art, welche zu Bijouteriearbeiten bestimmt sind, vorschrieb, das Kupfer vorher mit Pottasche zusammen zu schmelzen.

Berthiers Beobachtungen (2151) erklären jetzt diese früher so räthselhafte Thatsache, und zeigen, welchen Einfluß sie auf die Qualität der Legirungen hat.

Das Messing enthält zuweilen Eisentheile, welche es magnetisch machen; dieses Metall ist jedoch nicht eigentlich chemisch damit verbunden, sondern liegt nur in kleinen Körnern darin zerstreut. Es rühren dieselben theils vom eisenhaltigen Galmey her, theils kommt das Eisen zufällig durch altes Kupfer hinein, welches man oft zur Messingfabrikation anwendet. Durch dieses Metall erhält das Messing sehr nachtheilige Eigenschaften; es wird hart, verliert an Zähigkeit und Dehnbarkeit und wird endlich an der Luft rostfleckig. Durch einige leicht zu praktizirende Kunstgriffe kann man das Messing eisenfrei darstellen.

Auch Spuren von Zinn sind gewöhnlich im Messing vorhanden; es rührt ebenfalls vom alten Kupfer her, was oft verzinnt ist. Dadurch wird das Messing härter und spröder; ein halb Prozent Zinn kann schon der Dehnbarkeit der Legirung nachtheilig seyn.

Auf dieselbe Weise kommt auch Blei in das Messing, denn das verzinnnte alte Kupfer ist oft mit einer Legirung von Zinn und Blei verzinnt. Doch erklärt dieser Umstand

Die Dichtigkeit des Messings ist größer als die berechnete mittlere Dichtigkeit seiner Bestandtheile.

Folgende Versuche beweisen dieß:

	Kupfer.	Zinn,	Wirkliche Dichtigkeit.	Berechnete Dichtigkeit.
No. 1	70	30	8,44	8,39
„ 2	80	20	8,04	8,56

Wird heißes Messing schnell gekühlt, so verliert es an Dichtigkeit. Die Probe No. 2 hatte nach dem schnellen Kühlen nur 8,92; ein anderes Stück hatte 8,344 und nach dem Ablöschen in Wasser nur 8,25. Durchs schnelle Abkühlen wird auch die Zähigkeit und die Härte des Messings vermindert, wie Dussaussy zeigt.

Vergleicht man die Zusammensetzung der verschiedenen Messingorten und ihre Dichtigkeit, so sieht man, daß Letztere mit dem Kupfergehalt zunimmt, und daß sie sogar zuweilen der des Kupfers gleichkommt. Das spez. Gew. des Messings variiert daher sehr und zwar zwischen 8,2 und 8,96.

2179. Messing zum Drehen. Man sucht zu diesem Behufe eine nicht allzu weiche Legirung darzustellen, das mit sich dieselbe beim Arbeiten nicht an die Werkzeuge hänge. Reines Kupfer oder eine ganz reine Legirung eignet sich deshalb hierzu nicht. Enthält das Messing viel Zinn, so wird es zu hart und läßt sich schwer schneiden. Man zieht daher das bleihaltige Messing vor; es folgen hier die Mischungen einiger Sorten:

	Unbekannten Ursprungs.	Von Stolberg.	Messing in Platten	
			Von Stolberg.	Von Jemappes.
Kupfer . . .	61,6	65,8	64,8	64,5
Zinn . . .	35,3	31,8	32,8	33,7
Blei . . .	2,9	2,2	2,0	1,4
Zinn . . .	0,2	0,2	0,4	0,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

Messing zum Vergolden. Die Fabrication der vergoldeten Bronze erfordert eine nicht allzu strengflüssige Legirung, welche sich leicht gießen, ciseliren und drehen läßt; die ferner aber auch so wenig als möglich Gold zum Vergolden erfordert. Soll das Vergolden möglichst wohlfeil geschehen, so kommt es vorzüglich auf die Feinheit des Korns

und die Dichtigkeit an. D'Arcet hält zu diesem Endzweck
nachfolgende Legirungen für die besten

Dichtigkeit	. 8,395	8,542
Kupfer	. . 63,70	64,45
Zink	. . . 33,55	32,44
Zinn	. . . 2,50	0,25
Blei	. . . 0,25	2,86
	100,0	100,00

Die nachfolgenden drei Legirungen empfiehlt D'Arcet
zu demselben Zwecke, obgleich ihre Mischung sich von der
der vorigen unterscheidet.

Kupfer 82	82	82,3
Zink 18	18	17,5
Zinn 3	1	0,2
Blei 1,5	3	—
	104,5	104	100,0

Messingdraht. Weder Zinn noch Blei darf zu
diesem Messing genommen werden, weil die Dehnbarkeit
desselben dadurch sehr vermindert wird. Nach Berthier
enthält der Messingdraht von Lemappes Kupfer 64,2, Zink
35,1 und Blei nebst Zinn 0,8.

Messing zum Verarbeiten unter dem Ham-
mer. Es muß zäh und dehnbar wie das vorige seyn. Man
will es sogar noch dehnbarer haben, und dieß erreicht man
durch einen größeren Kupferzusatz, so wie durch gänzliche
Ausschließung des Zinn's und Blei's. Vielleicht verbessert

der Analyse einer Varietät ergab sich der Gehalt von Kupfer 90, Zink 7,9 und Blei 1,6.

Statuenmessing. Die Bronze *) der Gebrüder Keller nähert sich nach einer Analyse von D'Arcet dem eigentlichen Messing so sehr, daß man es ganz damit verwechseln kann. Drei Versailler Statuen, welche von diesen geschickten Künstlern gefertigt worden, waren folgendermaßen zusammengesetzt:

Kupfer . . .	91,22	91,30	91,68
Zink	5,57	6,09	4,93
Zinn	1,78	1,00	2,32
Blei	1,43	1,61	1,07
	100,00	100,00	100,00

Hartmetall (Potin). So nennt man ein sehr unreines Messing. Das Gefüge des Messings und das alte Bruchmessing wieder eingeschmolzen liefert eine Art Hartmetall. Jenes ist gewöhnlich mit Eisenstücken gemengt, die beim Schmelzen sich absondern. Die frisch geschmolzene Legirung ist reicher an Zinn und Blei, weil oft verzinnetes Messing dazu genommen wird. Nach Berthiers Analyse enthielt das aus Bruchmessing geschmolzene Metall an Kupfer 71,9, Zink 24,9, Blei 2,0, Zinn 1,2.

Diese Legirung ist hart, spröde und gar nicht dehnbar.

Bronze.

2180. Das Erz oder die Bronze ist beinahe immer eine Legirung aus Kupfer und Zinn. Im gemeinen Leben aber verwechselt man damit oft Legirungen, welche eigentlich Messing heißen sollten.

Die Alten kannten schon die Bronze und verfertigten daraus nicht nur eine Menge Denkmäler, sondern vorzüglich auch Waffen und Werkzeuge für den täglichen Gebrauch. In neuerer Zeit wurde es durch das Eisen und den Stahl sehr vortheilhaft ersetzt; eine beschränkte Anwendung aber wird noch bis auf den heutigen Tag davon gemacht.

*) Diese sogenannte Bronze der neueren Zeit muß wohl unterschieden werden von der antiken eigentlichen Bronze, die im nachfolgenden Kapitel abgehandelt wird. H. u. E.

Die Hauptbronzearten sind jetzt noch: die Medaillenbronze, die Kanonenbronze (Stückgut), die Glockenspeise, die der Krongongs (tamtams), der Uhrglocken, der Zymbeln und endlich das Spiegelmetall.

Die Bronze ist stets härter und leichtflüssiger als das Kupfer. Sie läßt sich etwas hämmern, wenn sie 85 bis 90 Proz. Kupfer enthält; durch schnelles Abkühlen wird sie dehnbarer. An der Luft oxydirt sie langsam und kann deshalb auf mannichfaltige Weise angewendet werden.

Die Dichtigkeit der Bronze ist größer als die mittlere Dichtigkeit der einzelnen Metalle, woraus sie zusammengesetzt ist. Die gegossene Bronze hat jedoch nicht das größte spezifische Gewicht, denn die Krystallisation und die Blasenräume vergrößern das Volumen. Brüche stellte mehrere Versuche über diesen Gegenstand an; hier folgen die Resultate derselben:

Legirung aus 100 Kupfer und Zinn:	Durch Wägung gefun- dene Dichtigkeit.	Berechnete Dichtigkeit.	Unterschied.
4	8,79	8,74	0,05
6	8,78	8,71	0,07
8	8,76	8,68	0,08
10	8,76	8,66	0,10
12	8,80	8,63	0,17
14	8,81	8,61	0,20
16	8,87	8,60	0,27
33	8,83	8,43	0,40

2181. Wird die Bronze an offner Luft geschmolzen, so oxydirt sie sich und zwar so, daß das Zinn den Sauerstoff schneller anzieht als das Kupfer, denn die zurückbleibende Legirung wird stets reicher an Kupfer befunden. Dussaussy stellte verschiedene Versuche hierüber an und nahm dazu das gewöhnliche Kanonenmetall, welches aus 100 Kupfer und 11 Zinn besteht. Die Platten wurden in Sand gegossen.


Anzahl der Schmelzungen.	Gewicht der Platten.	Abgang in Procenten.	Dichtigkeit der Legirung.	Mischung.	
				Kupfer,	Zinn.
1	268 Unzen	1,2	8,565	100,2	10,7
2.	236	1,6	8,460	100,7	10,3
3	204	2,1	8,386	101,1	9,2
4	172	2,5	8,478	103,0	8,0
5	140	2,6	8,529	104,0	7,0
6	104	3,0	8,500	105,5	5,5

Abgesehen von dem Nachtheil, welcher aus der durch das Umschmelzen veränderten Mischung der Legirung entsteht, hat man noch einen zweiten Uebelstand bemerkt, der beim vierten Schmelzen zuerst eintrat und nachher immer sich wiederholte, nämlich die Entstehung vieler Blasen und der Zwischeneinlagerung namhafter Mengen von Dryd in der Metallmasse. Hierin gleicht also die Bronze dem reinen Kupfer. Nach Dussaussy vermeidet man diesen Uebelstand, wenn man die also veränderte Legirung unter einer Kohlendecke und mit Zugabe des nöthigen Zinns das bei früherem Schmelzen verbrannte wieder umschmelzt; man erhält dann sehr schöne blasenfreie Legirungen.

2182. Dussaussy beobachtete ferner, daß wenn man die gewöhnliche Bronze in Sandformen gießt, zwei bis drei Minuten nach dem Gusse die Metallmasse ins Kochen geräth, welches um so länger anhält, als die Legirungen vorher stärker erhitzt worden. Die dadurch herausgetriebene Bronze erstarrt in Form eines Pilzes und enthält dann verhältnißmäßig stets mehr Zinn als die Legirung selbst. Diese interessante Erscheinung steht mit den wichtigsten Eigenschaften der Bronze im Zusammenhange. Es findet nämlich eine Trennung der Legirung in eine leichtflüssigere und eine schon

früher erstarrende Statt. Wenn nun wegen der dichten Beschaffenheit der Form das Gas nicht durch die Seitenwände entweichen kann, so durchbricht es die noch flüssige Metallmasse und treibt einen Theil derselben heraus. Die ausgetretene Bronze bietet dann ein Mittel dar, die leichtflüssigere Legirung, welche später erstarrt, kennen zu lernen. Sie besteht gewöhnlich aus 8 Th. Kupfer und 1 Th. Zinn oder 19 Theilen Zinn und 100 Kupfer. Zugleich besitzt dieselbe ganz verschiedene Eigenschaften.

Man hat sich aufs Bestimmteste von der Richtigkeit dieser Thatsache überzeugt und daraus erklärt sich denn auch, warum man niemals beim Gusse großer Massen von Bronze eine durch und durch gleichartige Legirung bekommt. Es krySTALLISIRT nämlich beim anfangenden Erstarren das minder schmelzbare Metallgemisch und die Masse zieht sich zusammen; bald darauf aber nöthigt der Druck der Metallsäule die noch flüssige Legirung in den leeren Raum zu treten, der sich an den Wänden der Form gebildet hat, oder es steigt dieselbe wieder in der Form in die Höhe. Daraus folgt eine Sonderung, so daß in einiger Entfernung von der untern Basis und im Centrum der Metallmasse das meiste Kupfer sich befindet, während nach außen hin, sowohl unten als oben und an den Seiten sich das Maximum von Zinn vorfindet. Dussaussy stellte in dieser Beziehung Versuche an viereckigen Bronzebarren von 13 Zoll Höhe an,



Operation eine solche Dehnbarkeit, daß sie unter dem Hammer bearbeitet werden kann; sie wird sehr biegsam und zuweilen zäher; die Härte und Dichtigkeit vermindert sich dabei. Die Farbe und das Korn der Legirung wird häufig auch dadurch verändert und selbst der Ton oder Klang derselben erleidet eine Änderung und wird tiefer.

Man benützt die so veränderte Legirung zur Fabrikation der Kongkongs, der Zymbeln, der Medaillen etc. Ist die Legirung durch Ablöschen hammerbar gemacht und dann bearbeitet worden, so giebt man ihr durch Ausglühen ihre vorige Härte wieder. Dussaussoy zeigte, daß eine Legirung von 8 Th. Kupfer und 1 Th. Zinn sich hierzu am besten eigne, denn so dick die Metallmasse immerhin seyn mag, so wird dadurch die Zähigkeit ungemein gesteigert; andere Legirungen werden zwar auch zäher, wenn man das Ablöschen mit dünnen Stücken vornimmt, nehmen aber dagegen an Zähigkeit ab, sobald die Stücke dicker als 4—5 Linien sind. Es folgen hier die Resultate einiger in dieser Beziehung angestellten Versuche:

Kupfer	95	90	85	80	75
Zinn	5	10	15	20	25
	100	100	100	100	100
Vor dem Ablöschen Dichtigkeit . . .	7.92	8.08	8.46	8.67	8.51
Nach " " " . . .	7.89	8.00	8.35	8.52	8.31
Vor dem Ablöschen Härte	100	100	100	100	100
Nach " " "	99	98	96	92	91
Probe von 3/4 } vor dem Ablöschen, Zähigkeit	80	66	48	50	70
Linien Dicke. } nach " " "	100	100	100	100	100
Probe von 8 Li- } vor dem Ablöschen Zähigkeit	100	100	80	80	100
nien Dicke. } nach " " "	75	78	100	100	35

Diese Resultate beziehen sich auf alle technisch angewendete Bronzesorten und lehren uns die wichtigsten Eigenschaften derselben kennen. Es scheint außer allem Zweifel zu seyn, daß die aus 8 Th. Kupfer und 1 Th. Zinn bestehende Legirung am zähesten wird und diese vortheilhafte Veränderung bei allen Dimensionen erleidet. Zu bemerken ist jedoch noch, daß die auf die Härte sich beziehenden Zahlen leider nur bei ein und derselben Legirung mit einander verglichen

nden Analysen hervorgeht, welche mit einem Bleisfunder gestellt worden, der durch Risse, die er durch die Kugeln i Innern erhielt, unbrauchbar geworden.

	Vom Hintertheil.	Vom ersten Bruche anhen.	Von der Mün- zung innen.
Kupfer . .	101,11	101,42	102,41
Zinn . . .	9,66	9,58	8,59
Blei . . .	0,23	Spuren	—
	111,0	111,0	111,0

2185. Medaillenbronze. Die beträchtliche Härte der nicht abgelöschten Bronze machen sie zur Verfertigung von Medaillen und kleiner Münze ganz geeignet; hierzu kommt noch die Feinheit ihres Kornes und die ziemlich schwere oxydirbarkeit derselben. Ihre Härte ist so bedeutend, daß die zartesten Reliefs oder Stiche in Bronze beinahe zwei Jahrtausende sich hielten, ohne ihre ursprüngliche Feinheit zu verlieren. Auch in Beziehung auf die Drydirbarkeit durch feuchte Luft hat die Bronze große Vorzüge. Medaillen aus den frühesten historischen Zeiten findet man gewöhnlich in feuchter Erde, in welcher sie wahrscheinlich mehrere Jahrhunderte lang begraben lagen. Sie sind zwar sehr oder weniger verändert, allein doch noch so konservirt, daß Antiquare alle Einzelheiten darauf erkennen können. In diesen Vorzügen der Bronzemedailen gesellt sich noch der geringe Werth des Stoffes, woraus sie bestehen. Der Hauptwerth derselben liegt in der Form oder dem Gepräge, weshalb man nicht leicht veranlaßt wird sie zu zerstören oder die Form zu ändern. Gold-, Platin- und Silbermünzen und Medaillen dagegen haben ihren Hauptwerth in der Metallmasse und werden deshalb unaufhörlich wieder umgeformt, während man die Bronzemedailen sorgfältig aufbewahrt. Man ist beim Wiederaufleben der Kunst von einem falschen Gesichtspunkt ausgegangen, wenn man glaubte das Kupfer allein zu Medaillen und Münzen von geringem Werthe die Stelle der Bronze vertreten. Die Erfahrung hat das Gegentheil bewiesen, denn durch den gewöhnlichen Gebrauch wurde in zehn Jahren nicht nur das feine Gepräge abgegraben, sondern, wenn eine Kupfermünze zufällig an einen trocknen Ort zu liegen kam, so oxydirte sie sich allmählig.

Ungeachtet dieser Nachtheile wurde das Kupfer doch wegen seiner Hämmerbarkeit und der Leichtigkeit, womit es die Eindrücke des Münzstempels annimmt, der Bronze vorgezogen, als man unter Heinrich II. in Frankreich die Medaillen einführte. Die harte und wenig dehnbare Bronze bot freilich damals der Verfertigung der Medaillen große Schwierigkeiten dar. Jetzt aber sind diese durch die Entdeckung D'Arcets glücklich beseitigt. Puymaurin der Sohn führte dieselbe auf der Medaillenmünze zu Paris aus. Man formt anfangs die Stücke, löscht sie dann noch heiß im Wasser ab und macht sie dadurch hämmerbar; hierauf werden sie unter den Stanzen fein ausgeprägt, dann wieder erhitzt und bronziert.

Alle Legirungen, welche auf 100 Kupfer 7 — 11 Zinn oder auch Zinn und Zink enthalten, eignen sich zu dieser Fabrikation. Nimmt man weniger von den weißen Metallen, so würden jene zu weich werden; ein größeres Quantum dagegen würde sie zu spröde machen.

Kanonenmetall. In Frankreich wird dieß stets aus 100 Kupfer und 11 Zinn verfertigt. Man hat viele Versuche gemacht, um der so schnellen Zerstörung des Geschüßes zu begegnen, indem man die Legirung mannigfaltig abänderte, allein man erhielt keine günstigen Resultate.

Die in Frankreich eingeführte Legirung besitzt im Allge-

Ein Hauptfehler des Geschüßes ist die Sonderung verschiedenartig zusammengesetzter Legirungen während des Erhitzens. Es bilden sich sehr zinnhaltige Körner, welche im Moment des Schusses sogar schmelzen können.

Die Mischung der Bronze, ihre Temperatur im Augenblick des Gießens, die zum Erkalten nöthige Zeit, haben mittelich auf die Qualität des Geschüßes Einfluß. Die Veränderungen, welche oft während des Gusses selbst Statt finden, lassen sich äußerst schwer vermeiden. Oft findet man schon zwei zu gleicher Zeit aus derselben Bronze gegossene Stücke einen solchen Unterschied, daß das eine kaum ige Schüsse aushält, während das andere erst nach langem brauche schlechter wird.

Abgesehen von diesen verschiedenen Umständen, hat ferner noch aus der Erfahrung ergeben, daß ein und selbe Legirung nicht für alle Kaliber sich eignet. Für 12 Pfünder und darunter scheinen 100 Thl. Kupfer und 1 Thl. Zinn am besten zu seyn. Für 24 Pfünder und größere Stücke muß man die gewöhnliche Legirung von 100 Kupfer und 11 Zinn anwenden.

Gay-Lussac wies auch den Grund nach, warum gerade diese Legirungen am besten sich zu diesem Zwecke eignen. Er fand dieß aus der sorgfältigen Betrachtung der Ursachen, welche gewöhnlich die Geschütze verderben. Diese rühren entweder von dem Mangel an Zähigkeit und Härte oder von der chemischen Einwirkung des im Pulver enthaltenen Schwefels her.

Stücke, welche nicht fest genug sind, halten nur wenige Schüsse aus, und gewöhnlich sind sie, nachdem man 3—500 Schüsse daraus gefeuert, unbrauchbar, indem sie Risse erhalten.

Allgemeinen gilt, daß wenn die Legirung dieselbe ist, die Härte und Zähigkeit mit dem Volumen des Stückes abnimmt. Es halten sonach die Geschütze vom groben Kaliber weniger als die Kleinen aus.

Die Wirkungen, welche vom Schmelzen einzelner zinnhaltiger Stellen, oder von der Bildung von Schwefelkupfer und Zinn herrühren, zeigen sich übrigens ziemlich langsam. Man gewahrt sie erst nach vielen Schüssen und selten wird

hierdurch ein Geschütz eher als nach 3—4000 Schüssen unbrauchbar. Es bilden sich dann kleine Löcher oder Höhlungen entweder durch das Auserschmelzen von etwas Zinn oder durch dessen Verbindung mit Schwefel.

2186. Kongsong und Zymbel. In den Kongsongs der Chinesen fand man 78 Kupfer und 22 Zinn. Das frez. Gew. ist $\approx 8,315$. Die Zymbeln untersuchte D'Arcei sehr genau und fand im Durchschnitt 80 Kupfer und 20 Zinn darin.

Man versuchte öfter nach dieser Analyse Kongsongs zu verfertigen, allein die Legirung zersprang beim Schlagen. Erst als man entdeckte, daß die Bronze durch schnelles Abkühlen dehnbar werde, fand man auch das Geheimniß diese Schallinstrumente zu machen. D'Arcei wandte diese Entdeckung vorzugsweise zur Fabrikation der Zymbeln an, und gab auch eine Anweisung zur Verfertigung der Kongsongs.

Man formt zuerst den darzustellenden Gegenstand und glüht dann das Stück roth; hierauf schließt man es in zwei Eisenscheiben ein und taucht es in kaltes Wasser. Die eingespannte Legirung kann nun ihre Form beim Abkühlen nicht verändern und wird nun so dehnbar, daß sie mit dem Hammer getrieben werden kann, wie dieß bei den Kongsongs geschieht.

Am merkwürdigsten ist unstreitig, daß diese Gegenstände durch das schnelle Abkühlen an Dehnbarkeit zunehmen. Da

Messer und Gabeln beschädigt worden, sich wiederum von selbst verzinnen. Zu diesem Behufe dürfte man nur einige Prozente Zink unter die Legirung thun. Dieses Metall erleichterte die Verzinnung sehr, indem es die im Wasser befindlichen Zinnsalze zersetzte.

Ist die Legirung der Konkonge nicht abgelöscht, so ist sie graulich weiß, fein körnig, dicht, spröde und viel leichter schmelzbar als das Kanonenmetall.

2187. Glockenspeise. Diese Legirung ist nicht immer gleich, allein man sollte wo möglich immer hierzu ein Metallgemisch anwenden, welches von dem für die Konkonge und Zymbeln vorgeschriebenen Verhältniß so wenig als möglich abweicht. Da die Glocken jedoch fast immer aus alten Metallen gegossen werden, so findet man auch stets andere Metalle darin. Thomson fand eine englische Glocke zusammengesetzt aus Kupfer 80,0, Zinn 10,1, Zink 5,6 und Blei 4,3.

Man darf im Allgemeinen annehmen, daß die Glocken fast durchgängig 20 — 22 Proz. weiße Metalle enthalten, allein gewöhnlich darf man Zink und Blei darin vermuthen, weil diese Metalle wohlfeiler als Zinn sind. Auch Wismuth und Antimon finden sich in geringer Menge darin.

Die Glockenspeise muß feinkörnig und dicht auf dem Bruche seyn, muß leicht schmelzen und einen guten Klang haben. Eine reine Legirung von Kupfer und Zinn besitzt diese Eigenschaften in hohem Grade; durch die beiden andern Metalle, vorzüglich aber durch Blei verliert sie diese Vorzüge zum Theil wieder.

Während der französischen Revolution war man gezwungen das Kupfer aus der Glockenspeise zu scheiden. Man erfand hierzu höchst einfache Methoden, welche später erwähnt werden sollen. Hierbei fand man, daß die weißen Metalle wenigstens 15 Proz. und höchstens 25 Proz. betragen.

Die Stoduhrglocken und die Klingeln sind gewöhnlich wie die Glocken zusammengesetzt; zuweilen wird auch Zink dazu genommen.

Eine ähnliche Legirung wird in England angewendet, um Rlingen zu verfertigen, mittelst welchen man von den zum Gattundruck bestimmten Walzen die überflüssige Farbe abstreicht. Sie gleicht dem Messing, ist aber härter und minder biegsam. Nach Berthier enthält sie Kupfer 80,0, Zink 10,5, Zinn 8,0.

2188. Spiegelmetall zu Telescopen. Es besteht aus 55 Zinn und 66 Kupfer, ist stahlfarb, sehr hart, spröde und läßt sich gut poliren. Man kann hierzu auch andere Legirungen anwenden.

2189. Die Analyse der Bronze und des Messings läßt sich auf zwei Hauptmethoden reduzieren.

Die erste und sicherste wird von Berthier gewöhnlich angewendet. Man nimmt Messing oder Bronze, die in Feilspäne verwandelt werden, und behandelt sie mit Salpetersäure. Das Kupfer, Zink und Blei werden dadurch aufgelöst, während das Zinn in unlösliche Zinnsäure verwandelt wird. Man bringt diese auf ein Filter und gießt Schwefelsäure in die durchgelaufene Flüssigkeit, um das Blei als schwefelsaures Salz zu fällen. In die noch saure rückständige Auflösung leitet man, nachdem man das schwefelsaure Blei daraus abgeschieden hat, einen Strom Schwefelwasserstoff, der das Kupfer als Schwefelmetall fället. Man kocht hierauf nachdem dieses abfiltrirt worden, die Flüssigkeit, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen und fället das

als Dryd bestimmen zu können. In die eisen- und zinkhaltige Flüssigkeit giebt man etwas Salpetersäure und kocht dieselbe, um das Eisen höher zu oxydiren. Das Eisenoryd wird dann vom Zink durch kohlensaure Alkalien oder durch Essigsäure gerade so wie vom Mangan geschieden.

Verzinnung des Kupfers. (Etamage du cuivre.)

2190. Die Verzinnung des Kupfers hat zum Zweck, dieses Metall mit einer dünnen Decke von Zinn oder einer Legirung von Zinn und Blei oder von Zinn und Eisen zu beziehen.

Proust verzinnete fünf Kupferplatten von einem Quadratfuß und hat genau bestimmt, wie viel solche an Gewicht durch das Abschaben der Drydkruste verloren hatten:

Die erste	verlor	288	Gran
Die zweite	"	350	"
Die dritte	"	355	"
Die vierte	"	360	"
Die fünfte	"	393	"

Es wurden hier die Platten nach dem erlittenen Gewichtsverlust geordnet; es zeigt sich daraus, daß es von der Sorgfalt des Arbeiters abhängt, den Gewichtsverlust so gering als möglich zu machen.

Häufig begnügt man sich damit das Kupfer mit salzsaurem Ammoniak zu reinigen. Zu dem Ende bestreut man das Metall mit Salmiakpulver, erwärmt es und reibt dieses mit einem Pausch von Werg tüchtig darauf herum. Sobald es lauk geworden, gießt man Zinn in hinreichender Menge auf das Kupferstück und hält es während dieser Operation beständig über das Feuer. Ist das Zinn recht flüßig geworden, so reibt man mit einem Wergbüschel, um es über die ganze Oberfläche auszubreiten; das übrige Zinn wird abgewischt, damit keine erhabene höckerige Stelle bleibe und die Oberfläche glatt werde. Um die Drydation des Zinns zu vermeiden, wirft man auf das Zinn etwas Harz (Kolophonium), welches schmilzt und die ganze Zinnoberfläche bedeckt.

Nach Proust brauchte man zum Verzinnen einer Kupferpfanne von einem Quadratsuß Oberfläche und der erwähnten fünf Kupferplatten am reinen Zinn folgende Mengen:

Pfanne . . .	140	Gran
erste Platte . .	144	"
zweite " . . .	178	"
dritte " . . .	200	"
vierte " . . .	208	"
fünfte " . . .	230	"
Das Mittel daraus	183	"

Das Minimum hiervon ist 1 Gran auf den Quadratzoll und das Maximum 1 $\frac{1}{2}$ Gran. Es scheint als sey die mit dem Kupfer sich verbindende Zinnmenge sehr verschieden, allein diese Verschiedenheit rührt offenbar von der mehr oder minder vollkommenen Flüssigkeit des geschmolzenen Zinnes her. Das überschüssige Metall adhärirt dann an der eigentlichen Verzinnung und je mehr dieß beträgt, desto minder geschickt ist der Arbeiter. Je mehr er mit dem Bergbündel auf das Kupfer drückt, desto mehr Zinn wird wieder abgewischt werden. Es muß dabei noch bemerkt werden, daß dasjenige Zinn, welches auf diese Weise abgenommen werden kann, nicht fest genug am Kupfer adhärirt, um auch in starker Hitze daran hängen bleiben zu können, denn sobald das Kupfer stark erhitzt wird, so fließt dieses ab, während

sehn oder durch Schenren mit Sand. Beobachtet man die an einem solchen Gefäße vorgehenden Veränderungen, so findet man, daß beim Erhitzen fetter Körper das überschüssige Zinn schmilzt, hinabrinnt und am Boden des Gefäßes sich in kleinen Körnern ansammelt. Die eigentliche Verzinnung bleibt keinen Monat lang unbeschädigt, wenn man das Geschirr täglich gebraucht; denn das meiste Zinn wird durch Scheuern weggenommen. Man hat geglaubt, daß durch saure Speisen aufgelöste Zinn sey gefährlich, allein dieß ist in der That nicht der Fall.

2191. Verzinnung durch eine Legirung von Blei und Zinn. Gewöhnlich wendet man zum Verzinnen Zinn an, welches ein Viertel bis ein Drittel Blei enthält; vergleicht man die reine Verzinnung mit dieser, so unterscheidet ein geübtes Auge sogleich beide von einander; die bleihaltige ist bläulich und gleicht dem reinen Quecksilber. Die Arbeit geschieht gerade wie mit reinem Zinn; da aber die Legirung schon bei 170° C fließt, so haftet weniger das von am Kupfer als von reinem Zinn, welches minder leicht flüchtig ist. Jeder Quadratzoll nimmt nur einen Gran davon an.

Die Nachtheile, welche eine solche Verzinnung in Beziehung auf die Gesundheit äußern kann, haben viele Untersuchungen veranlaßt, welche durch Proust, der zuletzt die sorgfältigsten Versuche hierüber anstellte, geschlossen wurden.

Nehmen wir an, daß die Verzinnung aus 2 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei besteht und eine Pfanne von einem Quadratsfuß innerer Oberfläche ungefähr 45 Tage dauert, bevor sie wieder neu verzinnt werden muß, so verliert dieß Gefäß im schlimmsten Fall 72 Gran Legirung. Man hätte nun 24 Gran Blei auf 45 Tage zu vertheilen, was ungefähr $\frac{1}{2}$ Gran auf den Tag ausmachen würde. Nun aber ergibt sich daraus, daß, da eine Pfanne von diesem Gehalte Speise für 5 Personen faßt, jede derselben täglich nur $\frac{1}{10}$ Gran metallisches Blei nehmen würde. Diese ohnehin schon sehr geringe Quantität verschwindet fast ganz, wenn man bedenkt: 1.) daß man nie so lange mit dem frischen Verzinnen wartet, bis die Zinnschicht gänzlich verschwunden ist; 2.) daß der größte

Theil der Legirung eigentlich durch Scheuren weggenommen wird; 3.) daß man um etwas von der Legirung abzufragen eiserne oder metallne Löffel anwenden muß, während man doch gewöhnlich nur hölzerne zum Gebrauche in Küchen hat; 4.) daß endlich die in den Speisen enthaltenen Säuren immer nur das Zinn auflösen und das Blei ungelöst zurück lassen.

Die letztere Thatsache, welche aus dem elektrochemischen Verhalten der Metalle zu einander vorausbestimmt werden konnte, wurde von Proust für diesen besondern Fall auf die befriedigendste Weise bestätigt. Er ließ sieben Pfannen mit verschiedenen Legirungen wie folgt und eine mit reinem Blei und eine mit reinem Zinn verzinnen.

1te	reines Zinn		
2te	Zinn 95	Blei	5
3te	"	10	" 90
4te	"	15	" 85
5te	"	20	" 80
6te	"	25	" 75
7te	"	30	" 70
8te	"	50	" 55
9te	"	"	reines Blei

Nachdem er mit der neunten Pfanne nicht weitere Versuche anstellte, weil sie wegen ihrer matten blauen Farbe

Diese Resultate erklären sich sehr einfach aus dem Verhalten einer Bleiauflösung gegen metallisches Zinn, denn dieses bemächtigt sich des Sauerstoffs des erstern und wird dann selbst aufgelöst, während das Blei metallisch aus der Auflösung gefällt wird. Es ist also klar, daß wenn irgend eine Säure mit Blei und Zinn zugleich zusammengebracht wird, nur das letztere sich auflöst, während das erstere stets unangegriffen bleibt, so lange noch eine Spur von Zinn vorhanden ist. Proust beobachtete bei diesen Versuchen zugleich eine Erscheinung, welche später ein praktisches Interesse erhielt. Das erste mit reinem Zinn verzinnnte Gefäß bot ihm nach der Behandlung mit Essig schöne krystallinische Zeichnungen auf der Oberfläche dar; später wurden diese *Metalmoiré* (*moiré métallique*) genannt. Dieser leicht anzustellende Versuch giebt auch ein Mittel an die Hand schnell zu bestimmen, ob ein Gefäß mit reinem Zinn oder mit einer bleihaltigen Zinnlegirung verzinnt ist. Proust fand nämlich, daß ein 5 Proz. Blei enthaltendes Zinn diese Erscheinung schon nicht mehr darbietet.

Wir folgten bei der speziellen Darstellung dieses Gegenstandes der Abhandlung von Proust ganz genau wegen der interessanten Thatsachen, welche diese schätzbare Arbeit in praktischer Hinsicht darbietet. Alle Bedenklichkeiten scheinen beseitigt zu werden, wenn man nur reines Zinn zum Verzinnen anwendete; allein es treten Umstände ein, unter welchen man sich nicht allein darauf beschränken kann. Reines Zinn läßt sich nur zum Verzinnen großer Gefäße anwenden, in welchen der Arbeiter ganz frei sich bewegen und arbeiten kann; dagegen in allen Fällen, wo es sich darum handelt, enge, lange und mit Rippen und Winkeln versehene Gefäße zu verzinnen, muß man die leicht flüssigere Legirung von Zinn und Blei nehmen, da diese weit leichter in alle Theile des Gefäßes dringt und dieselben überzieht, wodurch die Arbeit sehr erleichtert wird. Ubrigens muß man hierbei,

muß solcher bleihaltiger Speisen gewiß auch nachtheilig wirken muß. Man wird also am besten thun, verzinnnte Kupfergefäße zum Kochen gar nicht anzuwenden. In Deutschland sind diese auch längst, wie billig, durch emaillirtes Eisen Geschirre verdrängt worden. H. u. E.

so wie überhaupt bei jeder Verzinnung dafür sorgen, daß der Boden der häufig gebrauchten Gefäße dicker als die übrigen Theile verzinnt werde. Proust empfiehlt 3 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei als die passendste Legirung für die stärkere Verzinnung.

2192. Verzinnung mittelst einer Legirung von Zinn und Eisen. Viberel lehrte zuerst eine Verzinnung kennen, die allgemein angewendet zu werden verdient. Er benützt hierzu die bereits erwähnte Legirung von 6 Thl. Zinn und 1 Thl. Eisen. Zwar bietet deren Anwendung einige Schwierigkeiten dar, allein diese lassen sich leicht beseitigen, wenn man den Eisengehalt etwas vermindert. Man muß das Kupfer fast rothglühend machen und dann die eisenhaltige Zinnstange fest an dasselbe andrücken und damit langsam darauf herum fahren, weil diese Legirung, was gerade ihren Vorzug ausmacht, schwerer schmelzbar ist. Ist das Kupferstück mit Zinn überzogen, so läßt man es erkalten und überfährt die Oberfläche desselben ganz leicht mit einem Schabeisen. Hierauf verzinnt man es wie gewöhnlich mit einer dünnen Schicht reinen Zinns.

Diese Verzinnung ist viel dauerhafter als die gewöhnliche, theils weil sie nicht so leicht schmilzt, theils aber auch weil sie einen ungefähr siebenmal dickeren Überzug als jene bildet; man ist deshalb nicht genöthigt sie so oft zu erneuern.

Diese Verzinnung haftet übrigens so fest, daß man

man zuerst eine Schicht Stecknadeln, darauf eine Schicht geförntes Zinn legt und zuletzt Weinstein darüber schüttet und so fortfährt, bis der Kessel voll ist. Hierauf füllt man denselben langsam mit Wasser und kocht dieses eine Stunde lang. Die Stecknadeln sind nun verzinnt.

Hierbei löst der Weinstein das Zinn unter Wasserstoff-entbindung auf; es bildet sich ein Doppelsalz von weinstein-saurem Zinn und Kali. Das Zinn im Messing zerlegt das Zinnsalz und schlägt das Zinn in Form eines dünnen zusammenhängenden Überzugs an den Stecknadeln nieder, während das Zinn sich auflöst.

Packfong, chinesisches Weißkupfer oder Argentan.

2194. Dieses merkwürdige Metallgemisch wurde schon längst von den Chinesen angewendet und erst in der neuesten Zeit wird es auch in Europa fabrizirt. Es ist fast silberweiß, nimmt eine schöne Politur an und hat einen guten Klang. Es ist sowohl kalt als rothglühend hämmerbar, zerkrümmt sich aber in der Weißglut. Unter der Walze erfordert es eine vorsichtige Behandlung; man muß es jedesmal zuvor rothglühen und wieder ganz erkalten lassen, bevor man es darunter bringt. Zeigen sich Risse, so können diese unter dem Hammer wieder vertilgt werden.

Die Silberarbeiter wenden den Bimsstein auf das Packfong wie beim Silber an. Man macht es blank, indem man es in ein Gemenge von 100 Thl. Wasser und 14 Thl. Schwefelsäure taucht.

Wir lassen hier die Mischung einiger Packfongsorten folgen:

	Sür Löffel und Gabeln.	Bu Garnirun- gen auf Messer u. Lichtrugen.	Sür in Ergenst.	Sür in löthende Ergenst	Weißer aber spröder und härter.	Chinesisches Packfong.
Kupfer	50	55	60	57	53	40.4
Nickel	25	22	20	20	22	31.6
Zinn	25	23	20	20	23	25.4
Blei	—	—	—	3	—	—
Eisen	—	—	—	—	2	2.6
	100	100	100	100	100	100.0

Die Darstellung des Packfongs ist sehr einfach. Man wendet das reine schwammige Nickelmetall an, wie es in Deutschland gewonnen wird. Ist das Nickel in nußgroße Stücke zerkleinert, so mengt man es mit klein zertheiltem Kupfer und Zink und giebt das Gemenge in den Schmelztiegel, indem man außerdem sowohl unten als ganz oben auf die Masse Kupfer legt. Man bedeckt den Tiegel mit Kohlen und setzt ihn in einen Windofen. Während des Schmelzens muß man öfters umrühren, damit das Nickel mit den übrigen beiden Metallen sich gehörig mischt. Man läßt das Gemisch ziemlich lang im flüssigen Zustand, wodurch aber freilich etwas Zink sich verflüchtigen würde. Schmelzt man Abfälle und Feilspäne von Packfong zusammen, so giebt man 3—4 Proz. Zink zu, um das verflüchtigte wieder zu ersetzen. *)

- *) Das Argentan oder Neusilber wird in neuer Zeit vorzüglich in Deutschland häufig fabrikt und angewendet, weil man in Deutschland viel Nickel als Nebenprodukt auf den Kobalthütten gewinnt. Dr. Geitner in Schneeberg (Erzgebirge) war der Erste, der eine Fabrik für die Darstellung reinen Nickels und der verschiedenen Gegenstände, als Löffel, Sporn, Steigbügel, Leuchter, Beschläge aller Art etc. aus Neusilber gründete. Diese Legirung hat Vorzüge vor dem silberplattirten Kupfer, sie bleibt weiß, während letztere durch die Abnutzung roth werden; auch behalten Waaren aus Argentan einen höhern Werth, weil sie von den Fabrikanten wieder angekauft werden. Eine Legirung von 53,4 Kupfer, 29,1 Zink und 17,5 Nickel kommt nach Fricke in Farbe und Klang dem 12löthigen Silber am Nächsten;

Antimon und Kupfer.

2195. Man erhält aus 25 Antimon und 75 Kupfer eine spröde, blättrige, krystallinische, ins Violette spielende Legirung, welche eine schöne Politur annimmt. Diese Legirung verliert ihre violette Farbe, wenn sie beide Metalle zu gleichen Theilen enthält; sie wird immer weißer je mehr der Antimongehalt wächst.

Analyse kupferhaltiger Körper.

2196. Man bestimmt das Kupfer quantitativ als ge-
 ähtes Dryd, welches schnell gewogen werden muß, weil
 aus der Luft leicht wieder Feuchtigkeit anzieht. Aus sei-
 nen Auflösungen wird es durch die fixen ägenden oder koh-
 lensauren Alkalien gefällt, und hierauf, nachdem es ausge-
 waschen und getrocknet worden, rothgeglüht. Auch kann das
 Kupfer metallisch durch Zink, Eisen und selbst durch Blei
 gefällt werden. Am besten geschieht diese Fällung aus einer
 wesselsauren oder salzsauren Auflösung, in welcher stets
 ein Säureüberschuß vorhanden seyn muß. In der Hitze
 ist die Fällung schnell, in der Kälte langsam vor sich. Das
 gefällte Kupfer ist sehr fein zertheilt und deshalb leicht oxy-
 dibar; man muß es daher schnell abwaschen und trocknen.
 Am besten ist es jedoch, wenn man das gefällte metallische Ku-
 pfer durch Glühen mit Quecksilberoxyd in Dryd verwandelt
 und als solches dann abwägt.

Das Zink fället das Kupfer aus allen Auflösungen;
 man wendet dazu geschmiedete Zinkstangen an. Das Blei

ner Körner erscheint, die, wenn man dasselbe Verfahren mit ihnen wieder-
 holt, weißer werden. Diese Legirung oxydirt sich aber so leicht, daß schon
 nach 24 Stunden eine braune Oxidhaut die Oberfläche bedeckt. — Von Ber-
 nard und Comp. in Berlin wurde eine Zeit lang Weißkupfer in den Han-
 del gebracht, das nach Erdmann aus 57,1 Kupfer, 19,7 Mangan und 23,2
 Zink besteht. Die Waaren daraus hatten eine schöne weiße Farbe und oxy-
 dirlen sich mit Essig behandelt, nicht stärker als 12löthiges Silber. Der
 Zinkzusatz verhindert also die leichte Oxidation des Kupfermangans.

Das Arsenikkupfer oder das weiße Tombak wird nach Scheele er-
 halten, wenn Kupferperle mit gleichviel Arsenik erhitzt wird. Die Mischung
 besteht aus 2 Th. Kupfer und 1 Th. Arsenik, ist weiß, spröde und feinkörnig.

H. u. G.

dagegen kann nicht angewendet werden, wenn das Kupfer in Schwefelsäure und Salzsäure aufgelöst ist, weil es mit diesen Säuren unauflösliche Verbindungen bildet. Das Zink ist daher in allen Fällen zu diesem Zwecke am besten.

Soll das Kupfer von andern Metallen geschieden werden, so wendet man im Allgemeinen dieselben Mittel an, welche für Kobalt und Nickel bereits angegeben worden. Außerdem bedient man sich auch des Schwefelwasserstoffs, welcher das Kupfer aus seinen Auflösungen fällt, ohne daß es auf die Metalle der dritten und selbst auf mehrere der vierten Abtheilung einwirkt. Es bildet sich dann Einfachschwefelkupfer, welches man durch Glühen in Kupferoxyd verwandelt. Gegen Ende der Glühoperation fügt man etwas Quecksilberoxyd hinzu und steigert die Hitze bis zur Rothglut, um den Schwefel und das Kupfer vollkommen zu verbrennen.

Ofters kommt das Kupfer mit Chrom vor; man scheidet es dann wie das Eisen, indem man die Substanz mit Kali oder Salpeter schmelzt. Das Chrom bildet chromsaures Kali, welches sich in Wasser auflöst, während das Kupferoxyd zurückbleibt.

Kupfer und Mangan lassen sich einfach dadurch scheiden, daß man das Kupfer durch Zink oder Schwefelwasserstoff fället; und das Mangan, sodann durch ein kohlensaures oder durch ein schwefelwasserstoffsaurer Alkali niederschlägt.

Das Kupfer läßt sich vom Eisen durch Schwefelwasser-

r Zink fällen, da diese Metalle weder auf Nidel noch auf Kobalt einwirken. Die kohlensauren Alkalien fällen das Kupfer vor dem Kobalt. Endlich kann man die gefällten Niederschläge auch mit Sauerflssäure behandeln, welche nur das Kupfer auflöst.

Bisweilen probirt man die kupferhaltigen Körper auch auf trockenem Wege. Hat man es mit Dryden oder kohlensauren Salzen zu thun, so genügt es schon, diese im kohlensäuregetränkten Tiegel mit Hinzufügung von 2—3 Thl. schwarzen Flusses zu schmelzen. Enthalten die zu probirenden Körper Eisen, so muß man ein sehr starkes Feuer geben; es werden dann beide Metalle reducirt, aber sie bleiben gesondert von einander im Tiegel.

Das unreine Kupfer kann durch Kupellation probirt werden, dieses Verfahren hat aber soviel Ähnlichkeit mit dem Saarmachen des Kupfers im Großen, daß erst bei der Beschreibung dieses Metalls desselben erwähnt werden soll. *)

-) Schwieriger ist es, den Kupfergehalt eines Erzes auszumitteln, in welchem das Kupfer mit Schwefel und andern Metallen verbunden ist. Der größte Theil des Kupfers wird aber aus dergleichen Erzen gewonnen, weshalb wir glauben über das Probiren der Erze schon Einiges mittheilen zu müssen.

Direkt kann ohne bedeutenden Verlust aus denselben das Kupfer nicht dargestellt werden; man muß suchen sämtliche Metalle zu concentriren, (Schwarzkupfer zu erzeugen) und dieses alsdann zu raffiniren oder Saarkupfer daraus darzustellen.

Reiche schwefelhaltige Kupfererze werden zuerst geröstet, dieses geschieht am bequemsten unter der Muffel bei steigender Hitze auf Scherben, und zwar so lange als durch den Geruch noch Verflüchtigung zu bemerken ist. Die abgeröstete Masse wird mit gleichen Theilen Boraxglas und 3 Thl. weißen Fluß (aus gleichen Theilen Salpeter und Weinsäure) gemengt, in Thontiegel gebracht, mit einer Schicht von abgekohltem Kochsalz und Kohlenpulver bedeckt, in einen andern Thontiegel gestellt und im Schmelzofen einer starken Hitze 1 Stde. lang ausgesetzt. Ist die Probe gut ausgefallen, so findet sich ein vollkommener, von der Schlacke leicht sich ablösender Kain, das Schwarzkupferkorn und gut geflossene Schlacke auf dem Boden des Tiegels. Das Korn wird gewogen, das Gewicht angemerkt und dann dem Saarmachen unterworfen. Ist die Probe verunglückt, so erkennt man dieß daraus, daß die Schlacke ungleich, matt im Bruch, steinartig (eine steinreiche Schlacke ist jederzeit ein Beweis, daß das Erz nicht gut geröstet war), das Kupferkorn aber sehr dehnbar und in seinem Verhalten dem Saarkupfer ähnlich ist. Bei ärmeren Erzen kann ebenso verfahren werden wie oben. Doch sucht man bei diesen gern die Kainarbeit zu umgehen. Das sein geübte

Buch VI. Cap. XVII. Kupfer.

Es wird mit dem anderthalbfachen Gewichte bleifreiem Glase, 8 Im
 Schmelz- und 3 Boraxglas (bei mit Gebirgsarten sehr verunreinigten
 Erzen mit 10 bis 15 Theilen auch Flußspath und Kalk angewendet) gemischt,
 in einem Tiegel mit abgefeuertem Kochsalz bedeckt und verschmolzen.
 Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerbrochen und die
 Schmelze von der Schlacke getrennt. Die Quantität der
 Schlacke richtet sich nach der Reinheit der Erze, je weniger sie Sauerstoff
 enthalten, um so weniger Fluß ist dazu nöthig.

Das Schwarzkupfererz kann auf mancherlei Weise gereinigt
 werden. Die am meisten vervollkommnete Methode, wie sie in
 England angewendet wird und von Karsten beschrieben worden ist, hier
 mit uns wegen der übrigen auf Hollunders Probielust
 nach Sarsens Metallurgie Bd. II.

Das Schwarzkupfererz wird zu dünnen Blechen angetrieben, in
 einem Tiegel gebracht und sobald es in Fluß gekommen, mit weißem Glas
 bedeckt. Man setzt man wohl etwas abgefeuertes Kochsalz als Decke zu.
 Es entsteht hierbei ein hartes Aufbrausen. Sobald die Masse ruhig steht,
 gießt man sie in einen metallenen Einguß, der mit etwas Fett ausgerichtet
 ist. Da sie so weit erstarret, daß sie sich mit einer Zange aus dem Einguß
 ziehen läßt, wird sie im Wasser abgelöscht, um das Kupfererz von der Schlacke
 abzuwaschen. Man erkennt die Reinheit des Kupfererzes daran, daß es
 im Wasser bedeutende Rautenrisse austreiben läßt und daß es auf der Bruch-
 fläche eine reine kupferrothe Farbe und ein feinkörniges Gefüge zeigt. Sind
 diese Kennzeichen nicht vorhanden, so muß der Reinigungsproceß wiederholt
 werden, welches zuweilen wohl zum 3ten oder 4tenmal geschieht.

Die Schlacken werden fein gerieben, auf Schwarz- und Gaarkupfer
 nochmals probirt und das reine Kupfererz zu den von der Erzprobe erhaltenen
 hinzugefügt, um den Gehalt des Erzes zu erfahren.

Das Aufieden des Kupfererzes mit Blei und Borax ist allgemein ge-
 bräuchlicher, aber bei Weitem nicht so zuverlässig wie die englische Methode.

häufig angewendeten Kupferfarben werden theils daraus fabrizirt, theils bilden diese Salze deren Hauptbestandtheile. Die Kupfersalze werden auch in der Medizin angewendet. Da sie als Gifte wirken, so ist den damit umgehenden Arbeitern große Vorsicht zu empfehlen.

Das reinste Kupfer kommt aus dem Ural von den Bergwerken des Grafen Demidoff und aus der Gegend von Besançon in Frankreich.

Noch sind hier die Kupferwalzen für Mattendrucker zu erwähnen. Sie werden von vorzüglicher Güte in Paris bei Thibault aîné, und in Birmingham bei Cooke (Kupferschmelzer) gefertigt. Thibault aîné, der in seiner Fabrik außer reinen Kupferwalzen auch Walzen aus Kupferlegirungen verfertigt, härtet oder verdichtet dieselben auf ihrer Oberfläche durch eine besondere Maschine. Sie ist eingerichtet wie die Beating-Engine der Engländer zur Appretur der Leinwand um Moiré zu erzeugen, nämlich nach Art eines vielmehrmaligen Nachwerks. Die Stempel schlagen hart neben einander auf die Walzen. Damit die ganze Peripherie gleichmäßig gehämmert wird, ist die Vorrichtung der Art, daß der Walze die Längen- und nach und nach die Randbewegung ertheilt wird. Die dichtgeschlagenen Walzen werden dann abgedreht, polirt etc. So sie appliziert sogleich beim Gießen auf das flüssige Metall einen ansehnlichen Druck, mittelst einfacher mechanischer Vorrichtungen; wodurch die Walzen ebenfalls vollkommen dicht werden und beim Abdrehen keine Löcher zeigen.

Zu §. 2179. Neben den dort aufgeführten Legirungen werden noch folgende benützt:

- 1.) Mannheimer Gold oder Stempel aus 7 Kupfer, 3 Messing und 0.75 Zinn.
- 2.) Dinckbad 3 — 4 P., 2 M., unter einer Kohlendecke zusammengeschmolzen.
- 3.) Pringmetall . . . 6 Kupfer, 2 Zinn.
- 4.) bestes hartes weißes Knopfmetail 32 Bristol Messing, 4 Zinn, 2 Blockzinn.
- 5.) gemeines Knopfmetail . . . 32 ordinäres Messing, 3 Zinn, 1 Blockzinn.
- 6.) Bath-Metail . . . 32 „ „ 9 „
- 7.) Ein weißes Knopfmetail . 16 „ „ 64 Antimon, 20 Zinn.
- 8.) Hartloth . . . 2 Kupfer, 1 Zinn.

Die Legirungen 4, 5, 6 und 7 werden außer in Knöpfen auch in Leuchtern, Theekannen etc. am häufigsten verarbeitet.

Das nächste Blattgold ist eine Legirung aus Kupfer und Zinn.

„ „ „ Blattsilber: „ „ „ Zinn und Zink.

Das geschmolzene Metall wird in eiserne Formen in Stangen gegossen, diese Stangen durch mehrmaliges Walzen in lange Blechstreifen von der Dicke eines Kartenblatts verwandelt, dann gegläht, hierauf mehrere derselben auf einander gelegt und auf einem eisernen Ambos mit kleinen Hämmern weiter bis zur Dicke eines schwachen Schreihäutgers gestreckt (gejäunt).

Die so erhaltenen Bänder werden durch Abschleifen mit Glasband von ihrer Drybdecke befreit, in Stücke von der Größe eines Quadratzolls zerschnitten, und von dem sogenannten Zarichter zwischen Pergamentblättern zur Größe von ungefähr 4 Quadratzoll geschlagen.

Jedes solche Blatt wird nun wieder durch Kreuzschnitt in 4 Viertel zerlegt, und jedes einzelne zwischen zwei sogenannte Goldschlaggerhäutchen gebracht, und so in ganzen Paqueten (Formen genannt) bis zur verlangten

Dünne, ebenso wie es von den Feingoldschlägern geschieht, ostentatig schlagen, dann aus den Formen in die kleinen Papierbüchlein eingepreßt, durch Abfehren von dem an den Rändern Hervorragenden befreit und in den Handel gebracht.

Dieses abgetriebne Metall, so wie alle mißlungenen Blätter werden in den Bronze- und Kupferfabriken auf Marmorplatten vermittelst Gummiwasser zu feinem Schaum zerrieben und dieser dann in eisernen Pfannen durch Schmelzen zum Anlaufen oder zur oberflächlichen Oxidation gebracht; dadurch und durch die verschiedenartigen Verhältnisse der Legirungen selbst und durch die verschiedenen Hitzgrade werden alle Nuancen der sogenannten Bronges erzeugt. Dieser Industriezweig wird unseres Wissens in Deutschland ausschließlich in Fürth bei Nürnberg schwunghaft betrieben und von da das Produkt nach ganz Europa versendet.

Zu §. 2173. Arsenichtsaures Kupferoxyd. Man erhält es, wenn kohlensaures Kupferoxyd mit arsenichter Säure digerirt wird, die durch Niederschlagen einer Kupfervitriolauflösung mittelst arsenichtsauren Kali. Der Niederschlag ist zeisiggrün. Walter beim Niederschlagen zu vor, so wird die Farbe zwar höher, zerfällt sich aber nach einiger Zeit selbst und wird braun, indem er dann aus arsenichtsaurem Kupferoxyd und arsenichtsaurem Kupferoxydul besteht. Das Ammoniak löst dieses Salz in einer farblosen Flüssigkeit auf, die wahrscheinlich arsenichtsaures Kupferoxydul enthält.

Dieses Salz bildet die Basis mehrerer schöner Malerfarben, wovon die schönsten und bekanntesten, das Scheele'sche Grün, Wismuthgrün, Vapaigrün, Nitrogrün, Wiener Grün und Schweinfurth's Grün sind.

Scheele's Grün wird folgendermaßen bereitet: man löst 2 Pfd. reines eisenfreies schwefelsaures Kupferoxyd in 12 Quart Wasser auf, die man vorher in einem kupfernen Kessel erwärmt hat; in einem zweiten Kessel löst man 2 Pfd. reine kalinirte Pottasche und 2 Loth arsenichte Siure (weißer Arsenik) in 4 Quart reinem Wasser auf. Die Auflösung wird durch Leinen filtrirt und davon unter stetem Umrühren kleine Portionen zu der noch warmen Kupfervitriolauflösung gegossen. Sind beide Auflösungen voll-

trübt, filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird nun aufs Neue in einem kupfernen Kessel bis zum Kochen erhitzt und nun mit zugesetzter sehr fein pulveriger arsenichter Säure so lange gekocht, bis die Blasen auf der Oberfläche schön grün erscheinen. Filtrirt man nun, so bleibt die Farbe auf dem Filter. Je weniger Arsenik man zusetzt, desto dunkler wird die Farbe; von zu vielem Arsenik bekommt sie einen Stich ins Gelbe.

Schweinfurth's Grün. Es ist eine Verbindung von essigsaurem und arsenichtsaurem Kupferoxyd. Die Bereitung desselben wird später beim Artikel Grünspan beschrieben werden. H. u. G.



Capitel XVIII.

Blei. Binäre Verbindungen und Salze
dieses Metalls.

Blei.

(Lat. Plumbum. Franz. Plomb.)

2197. Das Blei war schon in den ältesten Zeiten bekannt, und man findet schon in den Büchern Moses desselben erwähnt. Die alten Chemiker nannten es Saturn.

Dieses Metall kommt ziemlich häufig in der Natur vor, besonders als Bleiglanz oder Schwefelblei. Man wendet es in sehr verschiedenen Formen technisch an. Es ist bläulich grau; auf dem frischen Schnitt ist es stark glänzend, verliert aber diesen Glanz sehr schnell an der Luft; es ist weich und besitzt einen eigenthümlichen Geruch. Spez. Gew. = 11,35, wenn man es am käuflichen Blei bestimmt; das chemisch reine Blei wiegt dagegen 11,44. Wird es zerrissen oder mit dem Hammer geschlagen, so erwärmt es sich sehr be-

h mit kohlensaurem Bleioryd. Das Wasser wird vom Blei in keinem Falle zersetzt.

Glüht man es an der Luft, so bildet es eine kleine, aber nicht sichtbare Flamme und das Metall verwandelt sich in ein leicht flüßiges Dryd. Im Moment der Drydation entwickelt viel Wärme, denn bringt man Blei und Bleioryd in denselben Ofen, so wird das schon vorhandene Dryd kaum weich, während das durch die Verbrennung sich bildende Dryd wie ein fließt. Diese Beobachtung erklärt viele Erscheinungen, welche sich beim Probiren des Silbers oder beim Abtreiben desselben im Großen zeigen.

Die oxydirenden Säuren lösen es leicht auf. Die vermuthete Schwefelsäure greift es nicht an; ist diese aber konzentriert und kochend, so zersetzt das Blei sie; es entbindet ein schweflichtsaures Gas und schwefelsaures Blei wird gebildet. Konzentrierte kochende Salzsäure wirkt schwach auf das Blei; Königswasser löst es auf. Die Essigsäure löst es ebenfalls auf, aber nur beim Zutritt der Luft. Die Alkalien beschleunigen die Drydation des Blei's durch die Luft; es bilden sich dann sogenannte bleisaure Salze oder Verbindungen des Bleiorxydes mit diesen Basen. Das chlórsaure, salpetersaure und doppeltschwefelsaure Kali oxydiren das Blei ebenfalls. *)

*) Wegen Bildung von feinen Rissen nimmt das spezifische Gewicht des Blei's scheinbar ab. Reines Blei färbt auf Leinwand, auf Papier und selbst an den Händen stark ab. Die übrigen physikalischen Eigenschaften dieses Metalls sind bereits im Kapitel I. des 3ten Buches erwähnt.

Nahe der Schmelzhitze wird das Blei so spröde, daß man die Kugeln mit einem Schläge in Stücke zer schlagen kann. Bleidämpfe wirken höchst nachtheilig auf die Gesundheit. Reines Wasser, nicht aber Queckwasser wirkt auf Bleigesäße; es bildet sich Bleioroxydhydrat, welches durch die Kohlensäure des Wassers aufgelöst werden soll (Gutton Morveau). Weglar unterwarf diese älteren Beobachtungen neuerdings einer sorgfältigen Prüfung und fand sie bestätigt. Es gilt dies vorzüglich von ganz reinem Wasser; ist dieses aber mit einer etwas bedeutenden Beimischung irgend eines Salzes versehen, so erleidet das Blei fast keine sichtbare Veränderung, indem sich höchstens nur ein schwaches Anlaufen zeigt. Allein nach Weglar ist die Annahme Gutton-Morveau's, daß dieses Wasser keine Bleithelle auflösen vermöge, ungegründet. Mischt man destilliertes Wasser mit kleinen Antheilen Kochsalz, Salpeter oder schwefelsaurem Kali's und legt in diese

2198. Das Blei kommt wegen seiner Beimengungen von andern Metallen in sehr verschiedenen Varietäten vor. Gewöhnlich enthält das käufliche Blei Kupfer, jedoch nie mehr als höchstens 1—2 Prozente. Auch Spießglanz, Arsenik, Zink und Spuren von Silber kommen in demselben vor; selbst etwas Schwefel findet sich zuweilen darin. Man muß deshalb, will man reines Blei haben, eine sorgfältige Auswahl treffen.

Es kommt im Handel das sogenannte Goldschmidtblei (Probirblei) vor, welches aus reiner Bleiglätte reduziert worden und deshalb nur Spuren von Silber und Kupfer enthält.

Das Werkblei ist dasjenige, welches man durch die Behandlung des silberhaltigen Bleiglanzes in den Bleihütten erhält; es enthält gewöhnlich Kupfer und Spießglanz, immer aber Silber.

Man unterscheidet ferner das Kaufblei in verschiedenen Sorten, welches mehr oder weniger Metalle enthält, die

Lösungen blanke Bleistücke, so gewahrt man freilich (das erwähnte Analyses ausgenommen), keine merkliche Drabbildung, aber das nach Verlauf eines Tages abgegossene, übrigens klare Wasser wird von Schwefelwasserstoffgas sehr schwach, jedoch deutlich bräunlich gefärbt. In einer solchen Lösung ist das höchst wenige Bleioxyd ohne Zweifel nicht im freien Zustand neben den Salzen vorhanden. (S. Schweiggers Journal Bd. 54, S. 324.)

Da also feuchte Luft und Wasser auf die erwähnte Weise auf das Blei einwirken und Blei, wie weiter unten erwähnt werden soll, auf den

heiß härten, theils das Krystallglas färben, wenn man das aus dargestellte Dryd hierzu verwendet. Das kupferfreie Blei wird deshalb von den Kienigfabrikanten sehr gesucht, für Krystallglasfabriken arbeiten. Das harte Blei enthält gewöhnlich 4—6 Proz. Antimon; bisweilen ist statt des Arsenit vorhanden.

Man wendet auch Antimon oder Arsenit an, um das Schrotfabrikation oder zu Buchdruckerlettern bestimmte Blei zu härten. Aus diesem Grunde wird das arsenithaltige Blei von den Schrotfabrikanten und das antimonhaltige von Schriftgießern gesucht.

Reines Blei kann man aus essigsaurem Blei und aus Bleiblei darstellen. Letzteres läßt sich sehr leicht durch schwarzen Fluss reduzieren, enthält aber fast immer noch Spuren von Silber. Auch aus schwefelsaurem Blei ließe es sich durch Schmelzen mit 6 Proz. Kohle ausscheiden. Damit das erhaltene Metall aber keinen Schwefel mehr zurückhalte, schmelzt man mit Eisen um; aber freilich ist es dann schwierig das Blei wiederum eisenfrei zu erhalten.

Das sicherste Verfahren zur Darstellung eines durchaus reinen Bleis besteht unstreitig in der Reduktion des essigsauren Blei durch Fällung mit Kohlensäure gewonnenen kohlensauren Bleis durch Kohle. Ist das Bleiweiß wohl ausgefüßt, so kann es kein fremdes Metall mehr zurückhalten. *)

Da das im Handel vorkommende Blei fast immer fremde Metalle enthält, die es hart machen, so muß man es zu gewissen Zwecken wie z. B. für den Gebrauch der Zollbeamten, die zum Plombiren der Waaren anwenden, vorher erst prüfen. Außer dieser, von der Anwesenheit fremder Metalle herrührenden Eigenschaft bieten sich häufig besondere Erscheinungen beim Umschmelzen an der Luft dar. Coriolis untersuchte diese Erscheinungen näher.

2199. Seine Versuche hatten den besondern Zweck, das Gewicht der Lastwagen zu finden aus dem Zusammendrücken

*) Ganz reines Blei erhält man auch durch Fällung einer gereinigten Bleiätherauflösung mittelst Zink. N. u. G.

eines unter ein Wagenrad gelegten Bleizylinders. Die Ergebnisse wichen je nach der Verschiedenheit des Blei's sehr von einander ab; sie variirten aber auch bei ein und derselben Bleisorte schon, indem dieses Metall durch öfteres Umschmelzen immer härter wurde, wenn man es während dieser Operation nicht gegen Drydation schützte. Das auf der Oberfläche sich bildende Dryd dringt nämlich zum Theil in das Metall selbst ein und so wiederholt sich diese Drydabsorption bei jeder Schmelzung. Um diesen Übelstand zu vermeiden, mußte man das Blei in einem unten mit einem Hahn versehenen Tiegel schmelzen, es oben mit Kohlen bedecken und es von Zeit zu Zeit mit einem Holzstab umrühren. Das geschmolzene wurde dann aus dem Hahn in die Formen gelassen. Wurden diese Vorsichtsmaaßregeln beobachtet, so erhielt man mit dem Blei stets sich gleich bleibende Resultate. Offenbar übt hier das eindringende Dryd einen wesentlichen Einfluß auf die Weichheit des Metalls; man muß daher, wo es darauf ankommt, ganz weiches Blei zu erhalten, diese Einwirkung der Drydation sorgfältig vermeiden. Die nachstehenden Zahlen zeigen zur Genüge die Wichtigkeit dieser Beobachtung.

	Länge des Zylinders		Angewendetes Gewicht.	
	vor dem Zerdrücken.	nach dem Zerdrücken.	Kilogr.	Zerdrücken sehr Verschie-
Probirtes Blei.				
Käufliches Blei auf gewöhnliche Weise gegossen	680	503	1500	den.

er Zylinder noch nach 24 Stden. nicht beendigt war. Es
Igt hier ein Versuch:

Inge eines Zylinders bei 1760 Kilogr. Belastung . .	680
nach einer Minute	317
nach einer Stunde	245
nach 24 Stunden	223

Das Blei findet sich als Bestandtheil mehrerer Mineralien häufig in der Natur und zwar meist in ältern Gebirgen, gediegen und in Verbindung mit andern Metallen; als Schwefelblei sowohl für sich als auch mit andern Schwefelmetallen; als Seltenblei; als kohlensaures, phosphorsaures, arseniksaures, schwefelsaures, wolframsaures, molybdänsaures und chromsaures Salz in Lagern und auf Gängen im Ur- Übergangs- und Flöggebirge. Gediegen soll dieses Metall in Böhmen, England, Nordamerika und Madaga vorgekommen seyn. Mit andern Metallen verbunden kommt es in den Zellurzen vor.

Das Blei wird als Metall häufig verarbeitet, weil es theils wohlfeil ist und leicht in beliebige Formen gebracht werden kann, theils aber auch, weil es von manchen Substanzen schwieriger als andere Metalle angegriffen wird. Die Bleigeräthe stehen übrigens ihrer geringen Festigkeit und Leichtschmelzbarkeit wegen denen aus andern Metallen nach. Platten und Bleche aller Art werden daraus gefertigt, woraus man wieder die Siedepfannen für Bitriol und Alaun, sowie die Bleikammern zur Schwefelsäurefabrikation herstellt, sie zum Dachdecken und Einpacken des Tobacks verwendet und Fensterblei daraus zieht. Selbsteiser und Formier benutzen es oft zu Modellen. Man gebrauchte es ferner zum Plombiren der Waaren und Wagen auf den Zollämtern; zu Retorten z. B. behufs der Flußsäurebereitung und in Kunstbleichen; zum Kugel- und Schrotguß, zum Vergießen von Hacken und Klammern in Stein; zu Wasserleitungsröhren und Wasserbehältern, (da wo man die Gesundheit nicht berücksichtigt), zu Gasleitungsröhren in Häusern (zu Haupttröhrenleitungen eignet sich das dichtere und festere Eisen weit besser), zum Auschlagen hölzerner Krustallisirfäßen in Bitriol- und Alaunhütten; zu Verdichtungsringen beim Zusammenstellen von großen Maschinen etc., zum Abscheiden des Silbers vom Kupfer durch Selgen und zum Reinigen des Silbers von fremden Metallen durch's Abtreiben. Bei diesen Arbeiten werden große Quantitäten von Blei verflüchtigt und gehen gänzlich verloren; Karsten behauptet mit Recht, wenn er sagt: „man würde erstaunen, wenn man die Menge des Blei's in Zahlen ausdrückt sähe, welche jährlich, sowohl bei der Gewinnung dieses Metalls selbst, als bei der Anwendung desselben zu verschiedenen metallurgischen Projekten, als Bleidampf in die Atmosphäre gesendet wird“ (s. Metallurgie Bd. 5. S. 47.)

Das Blei wird ferner gebraucht zur Darstellung von Kugeln oder Kugelflot, Blätter, Messing, Kaffergeld, Neapelgeld, Bleiweiß, Bleiender, Chromgelb etc. zu mancherlei Legirungen mit Zinn, Wismuth, Antimon, Arsenik etc.

In der Medizin werden die Bleipreparate sowohl äußerlich als innerlich angewendet. Innerlich wirken sie als abführende Mittel. In großer

Bleioryd. (Gelbes Dryd, Massicot). (*Plumbum oxydatum. Protoxide de plomb.*)

2200. Dieses Dryd bildet größtentheils die im Handel vorkommende Bleiglätte (Silberglätte). Es giebt noch ein Überoryd, welches auch als rothfarbiges Dryd bekannt ist und außerdem eines oder mehrere zwischen beide zu stellende Dryde, die Kennige.

Die Bleioryde werden durch die brennbaren Körper, wie durch Wasserstoff und Kohle leicht reduzirt; auch Zinn und Eisen reduzieren dieselben.

Das Dryd ist als Pulver schmutzig gelb; es schmilzt leicht und bildet beim Wiedererkalten eine krystallinische Masse, in der man regulär sechsseitige durchscheinende Tafeln von röthlich gelber Farbe wahrnimmt. Dieses glimmerartige Dryd wird Bleiglätte genannt.

Das Bleioryd ist nicht ganz unlöslich im Wasser. Es verbindet sich mit den Alkalien und bildet mit Kali und Natron auflösbare Verbindungen. Nach längerer Zeit sondert sich das Bleioryd wieder aus diesen Verbindungen und es billardbiere erhielt es auf diese Weise in durchaus wasserfreien bodensaftigen Krystallen. Diese Fällung rührt unzweifelhaft von der Einwirkung der in der Luft enthaltenen Kohlenensäure her, die sich allmählig mit den Alkalien verbindet.

Das Bleioryd wurde hinsichtlich seiner Zusammensetzung schon genaueste untersucht, wegen der wichtigen Rolle, welche bei der Mischungsbestimmung organischer Säuren spielt. Berzelius fand es nach wiederholter Analyse zusammengesetzt aus

1 At. Blei . .	1294,5	92,83
1 At. Sauerstoff	100,0	7,17
	<hr/> 1394,5	<hr/> 100,0

Mit Wasser bildet es ein Hydrat, welches man bei Lösung eines Bleisalzes mittelst Alkali erhält, wenn vorher nur ein kleiner Überschuss zugefügt wird. Das Hydrat zieht aus der Luft Kohlensäure an und besteht aus 1 At. Oxyd = 92,5 und 2 At. Wasser = 7,5.

Das Bleioryd bildet mit den Alkalien salzähnliche Verbindungen. Das bleisaure Kali ist löslich; ebenso das bleisaure Natron. Die entsprechenden Baryt- und Strontianverbindungen sind fast ganz unlöslich und werden durch Säuren, ja schon durch Kohlensäure leicht zersezt. Der bleisaure Kalk ist etwas auflöslich; man wendet ihn zum Schwarzfärben der Haare an, indem man sie mit einem aus Bleioryd und Kalkmilch bereitete Leige bestreicht. Zu diesem Ende sind beinahe alle bleisauren Alkalien anwendbar; ihre Säure entfettet die Haare und das Bleioryd bildet mit dem in ihnen enthaltenen Schwefel ein schwarzes Sulphurid.

Im Großen wird das Bleioryd entweder als Massicot oder als Glätte bereitet. Das erstere wird nicht unmittelbar angewendet, sondern wird immer anfangs bei der Reinigung erzeugt, wenn das Blei in einem oxydierenden Strom einer Hitze ausgesetzt wird, welche das sich bildende Oxyd noch nicht zu schmelzen vermag. Das noch damit gereigte metallische Blei wird durch Schlämmen davon gereinigt und man erhält das Oxyd dann als ein blaßgelbes Pulver. *)

*) Das Massicot, auch Krongeld und Chemischgeld genannt, wird als Malerfarbe zum Kaliren (liegt weniger als sonst, da es durch Schmelzen verdrängt worden) verwendet, und zu diesem Behufe durch Kalciniren des Bleies in besondern Reverberiröfen dargestellt. Das Blei wird nämlich geschmolzen und mit einer eisernen Rinde so lange gerührt, bis alles Blei in Bleisäure

1. The first step is to identify the problem or question that needs to be answered. This involves understanding the context and the specific requirements of the task.

2. Next, gather relevant information and data. This may involve research, consultation with experts, or collecting data from various sources.

3. Once the information is gathered, analyze it to identify patterns, trends, and potential solutions. This step often involves critical thinking and problem-solving skills.

4. After analysis, develop a plan or strategy to address the problem. This plan should outline the steps to be taken and the resources needed.

5. Implement the plan and monitor progress. This involves putting the plan into action and regularly checking on the results to ensure that the problem is being solved effectively.

6. Finally, evaluate the outcome and make adjustments as needed. This step involves reflecting on the process and the results to determine what worked well and what could be improved for future tasks.

[illegible]

THE UNITED STATES OF AMERICA
DO hereby certify that
[Name] is a [Type of Person]
[Date]
[Signature]
[Title]

zu Buchdruckerlettern ganz geeignetes Metall. Die schwarze Farbe des Abstrichs rührt davon her, weil das Antimon gewöhnlich noch als Schwefelmetall darin vorhanden ist. Berthier stellte sogar einen Abstrich dar, indem er 1 Thl. Schwefelspießglanz mit 4—10 Thl. Bleiglätte zusammenmolz. Es wird dabei etwas Blei reduziert und man erhält eine dem in den Bleihütten gewonnenen Abstriche ganz ähnliche Masse, welche aus Schwefelantimon, Antimonoryd und Bleioryd besteht. Aus der Absonderung des Schwefelantimons während der Kupellation geht hervor, daß das Werblei immer noch Schwefel in merklicher Menge enthält. Durch Kalziniren verlieren die Abstriche ihre Farbe, indem das darin enthaltene Schwefelantimon in Drydul verwandelt wird.

Ist das Blei kupferhaltig, so oxydirt sich schon bei Bildung des Abstrichs viel Kupfer; später während der eigentlichen Glättebildung aber oxydirt es sich schwieriger als das Blei. Man erhält sonach eine ziemlich kupferfreie Glätte und erst gegen das Ende der Kupellation erscheint das Kupfer wieder.

2202. Die Glätte reagirt gegen die Schwefelmetalle auf eine eigenthümliche Weise, die wir hier näher betrachten wollen, um jene Erscheinungen richtig aufzufassen, welche bei Behandlung vieler metallurgischer Produkte und bei Verschlackung mehrerer gold- und silberhaltiger Sulphuride durch Blei oder Bleiglätte sich darbieten. Fournet stellte in dieser Beziehung eine Reihe von Versuchen an, deren Resultate von Berthier bestätigt worden.

Wird die Glätte in hinreichender Menge mit Schwefelmetallen zusammengebracht, so zersetzt sie dieselben; die hierzu erforderliche Quantität übersteigt jedoch bei Weitem die Menge, welche man durch Rechnung finden würde, wenn man nämlich annimmt, daß der Schwefel in schweflichte Säure verwandelt wird und die Metalle frei würden. Der Unterschied rührt von der Eigenschaft der Glätte her, sich mit den Metalloxyden zu verbinden. Ist eine solche Verbindung einmal gebildet, so kann sie nur durch einen großen Glätteüberschuß wieder zerstört werden. Es wird

bleibt zurück, welches man sodann nur wohl auswaschen darf. Die hierzu anzuwendende Salpetersäure muß aber rein von Salzsäure und Schwefelsäure seyn. Man kann dieses Überoryd bereiten, wenn man Chlor in Wasser leitet, worin Bleioryd oder Bleiweiß aufgeschlämmt ist; es bildet sich Bleichlorid und Überoryd, das zu Boden fällt, allein dieses Verfahren ist nicht besonders zu empfehlen. *)

Das Bleiüberoryd reagirt auf mehrere Körper auf eine bemerkenswerthe Weise. Das Ammoniak wird schnell zerlegt und es entsteht Wasser und salpetersaures Bleioryd. Durch schweflichte Säure wird es sogleich und zwar unter Erglühen in schwefelsaures Blei verwandelt. Diese Reaction findet bei Gasanalysen zur Trennung der Kohlensäure von schweflichter Säure eine vortheilhafte Anwendung.

Das Bleiüberoryd enthält:

1 At. Blei	1394	86,62
2 At. Sauerstoff	200	13,38
	<hr/>	
	1594	100,00

Mennige.

(Roths Bleiüberoryd, Bleiüberorydul. Lat. Minium. Franz. Minium.)

2204. Die Mennige ist wahrscheinlich eine Verbindung vom Überoryd und Dryd des Blei's. Es ist sogar möglich,

stoffentbindung. Durch viele Körper wird sie in Dryd reducirt; z. B. der Wasserstoff verwandelt sie schon bei gelinder Hitze in Massicot; bei stärkerer Hitze erhält man metallisches Blei. Das Silber wird von ihr auf trockenem Wege angegriffen und oxydirt, während sie selbst in Dryd verwandelt wird.

Die Zusammensetzung der Menge ist noch nicht so genau erforscht, um mit Sicherheit annehmen zu können, ob wirklich mehrere Arten derselben existiren. *)

Nach Berzelius enthält sie anderthalbmal soviel Sauerstoff als das Dryd und kann als eine Verbindung von einem Atom Überoxyd und einem Atom Dryd betrachtet werden.

2 At. Blei . .	2589,2	89,62	1 At. Dryd .	1394,6	48,2
3 At. Sauerstoff	500,0	10,38	1 At. Überoxyd	1494,6	51,8
	2889,2	100,00		2889,2	100,0

2206. Labillardiere fand beim Einreißen eines Mennigofens krystallisirte Mennige; sie stellte schön orangerothe Blättchen dar. Diese Mennige hinterließ mit Salpetersäure behandelt den vierten Theil ihres Gewichtes braunes Überoxyd, was somit einer Mischung aus 3 At. Dryd und 1 At. Überoxyd entspräche. Longchamp erhielt weniger Überoxyd bei Untersuchung der käuflichen Mennige, und wahrscheinlich kann die Mischung der Mennige außerordentlich verschieden seyn, wegen des immer beigemengten Massicot, dessen Menge sehr variiren kann.

Will man reine Mennige darstellen, so muß man die gewöhnliche wiederholt mit neutralem effigsaurem Blei digeriren, welches das Massicot aufnimmt; besser noch aber ist es, zu diesem Zwecke sich die Mennige selbst aus reinem Bleidryd darzustellen. Dieß geschieht am leichtesten mit der in Frankreich fabrizirten Drangemennige, welche durch Glühen des kohlenfauren Blei's erhalten wird. Wäscht man diese

*) Hr. Dumas hat neuerlich selbst die käufliche Mennige einer genauen Untersuchung unterworfen und gefunden, daß dieselbe fast immer eine Verbindung von 2 At. Bleioxyd mit 1 At. Überoxyd ist; sonach gäbe es also drei oder vier Arten von Mennige, welche zusammengesetzt sind:

- 1.) aus 1 At. Dryd — 1 At. Überoxyd (Berzelius)
- 2.) aus 2 At. Dryd — 1 At. Überoxyd (Dumas)
- 3.) aus 3 At. Dryd — 1 At. Überoxyd (Labillardiere)

noch mit neutralem essigsaurem Blei, so erhält man ganz reine Mennige.

		Braunes überroth. Oxyd.	
Mennige nach dem 1ten Feuer enthält in 100 Thl.		17,4	82,6
" " " 2ten " " " " "		18,2	81,8
" " " 3ten " " " " "		20,3	79,7
" " " 4ten " " " " "		22,4	77,6
" " " 5ten " " " " "		23,1	76,9
" " " 6ten " " " " "		26,0	74,0
Drangemennige 3ten " " " " "		33,2	66,8

Reine Mennige erhalten durch Behandeln der Drangemennige mit

Kalk, um das noch beigemengte Massicot wegzuschaffen 34,9 65,1

Nimmt man nun nach Dumas an, daß die käufliche Mennige in Wesentlichen immer eine chemische Verbindung von 2 At. Bleioxyd und 1 At. überroth nebst einer variirenden Menge bloß beigemengten Oxyds ist, so werden jene verschiedenen Proben folgendermaßen zusammengesetzt sein:

		Weigementst. Wirkliche Mennige. Oxyd.	
Mennige nach dem 1ten Feuer besteht aus		50	50
" " " 2ten " " " "		52,1	47,9
" " " 3ten " " " "		58,1	41,9
" " " 4ten " " " "		64,1	35,9
" " " 5ten " " " "		66,2	33,8
" " " 6ten " " " "		74,8	25,2
Drangemennige nach 3 Feuern		95,3	4,7

Diese Versuche beweisen sonach, daß die Mennige, wie sie aus den Fabriken in den Handel geliefert wird, durchaus keine konstante chemische Verbindung ist, sondern nur ein Gemenge von wirklicher Mennige mit Massicot und zwar in sehr verschiedenen Verhältnissen, je nachdem sie ein oder mehrere Male im Feuer war. (S. Erdmanns Journal Bd. 15, S. 87.)

Man bereitet die Mennige, indem man das Dryd als zertheiltes Massicot bei einer Temperatur von ungefähr der Luft aussetzt. Würde die Temperatur höher seyn, zersezte sie sich wieder. Das Massicot wird zuerst im Ofen bereitet und dann im Reverberirofen in Mennige gewandelt. Da es hierbei vorzüglich darauf ankommt, das Massicot sehr fein zertheilt ist, und da es oft nicht rein ist, so wird es zuvor gemalen und geschlämmt. Wasser schlämmt so das reine Massicot ab und läßt es aus Blei und Massicot bestehende zusammengebackene Masse zurück. Diese wird aufs Neue kalzinirt und dann wieder geschlämmt; dieselbe Operation wird fünfmal wiederholt und liefert fünf verschiedene Qualitäten von Massicot und folglich auch fünf verschiedene Sorten von Mennige.

Die zuerst erhaltene Mennige enthält alle Metalle, welche leichter oxydirbar sind als das Blei, mithin eine namhafte Menge Kupferoxyd. Diese Mennige enthält aber weniger Silber als das angewandte Blei, weil das Silber schwerer oxydirbar ist. Die darauf folgenden Mennigsorten halten weniger fremdartige Metalle, namentlich weniger Kupfer, aber allmählig mehr Silber. Die zuletzt erhaltene Mennige enthält gar keine Metalle mehr, welche leichter oxydirbar als das Blei sind, Kupfer aber erscheint wieder in namhafter Menge und von Silber ist darin das Maximum vorhanden.

Die Zwischensorten eignen sich vorzüglich zur Krystallfabrikation. Das erwähnte Verfahren wird in den schönsten Krystallglashütten zu Vercelli angewendet. In den gewöhnlichen Mennigfabriken sondert man die verschiedenen Produkte nicht von einander und erhält auch minder gute Qualitäten. Noch sind die verschiedenen Mennigsorten nicht

Farbe lebhafter. Die fertige Mennige wird, um das der Gesundheit so nachtheilige Verstauben zu verhüten, in verschlossenen Kästen durch Haarsiebe gebentheilt.

Eisenhaltige Mennige färbt das Krystallglas gelb, kupferhaltige färbt es grün, enthält sie aber Zinnoxyd, so wird das Glas milchig.

Sie wird auch zu Glasuren angewendet, wo reines Bleioxyd erforderlich ist, wie z. B. bei Steingut oder feinem Fayence, dessen Glasur möglichst weiß seyn soll. H. u. G.

analysirt worden, wodurch man ohne Zweifel viel Aufklärung über die Fabrikation der Mennige erhalten würde. Fournet allein stellte einige Versuche an, um den variirenden Silbergehalt derselben zu erforschen. Hier folgen die Resultate dieser Versuche; sie drücken die Silbermengen aus, welche man erhielt, indem man jede Mennigsorte kupellirte.

	Blei. 1te Mennige					2te	3te	4te	5te
Blei von Bedrin . .	Spuren	Spuren	„	„	0,0001	„			
Englisches Blei von									
Artington . . .	0,0001	Spuren	„	„	„	„	0,0060		
Deutsches Blei . .	0,0006	0,0001	0,0006	„	„	„	„		
Spanisches Blei . .	0,0006	Spuren	0,0001	0,0006	0,0011	0,0021			
Englisches Blei von der									
Blei-Compagnie . .	0,0017	0,0004	0,0005	„	„	„			
Deutsches Blei mit M	0,0030	0,0030	„	0,0125	„	„			

Fournet stellte übrigens fest, daß das Silber sich als Dryd in der Mennige befindet.

Die Mennige wird als Farbe zum Malen und Ländern angewendet; auch zur Krystallglasfabrikation wird sie gebraucht, wie bereits erwähnt worden.

Die käufliche Mennige kann mit Eisenoryd oder mit Ziegelmehl verfälscht seyn, allein man erkennt dieß leicht, wenn man sie rothglüht; ist sie rein, so wird sie gleichmäßig gelb, im entgegengesetzten Falle aber behalten jene Stoffe nach dem Glühen ihre ursprüngliche Farbe und werden daran leicht erkannt. Auch auf nassem Wege kann man sie prüfen, indem man sie mit kochender Salzsäure behan-

stlich. Durch starke Säuren wird es zersezt. Es ist leicht schmelzbar und erstarrt nach dem Wiedererkalten zu einer trüben, durchscheinenden Masse, die ziemlich geschmeidig ist und sich mit dem Messer schneiden läßt. In der Rothglühhitze ist es flüchtig. Die ägenden Alkalien verwandeln es zuerst in Drydchlorid, zersetzen es aber bei längerer Einwirkung gänzlich und lösen selbst, wenn sie im Uebermaße vorhanden, das ausgeschiedene Bleioryd wieder auf. Die kohlensauren Alkalien zersetzen es ebenfalls.

Das Chlorblei kann durch directes Zusammentreten der Bestandtheile gebildet werden, allein das Chlor wirkt nur schwach auf das Blei ein; nur in der Hitze findet diese Reaction leichter statt, wird aber leicht wieder unterbrochen, weil das Chlorid ziemlich schmelzbar, aber schwierig zu verflüchtigen ist. Gewöhnlich bereitet man aber das Chlorblei durch Einwirkung der Salzsäure auf Bleioryd oder durch Wechselzersezung eines auflösliehen Chlorides mittelst eines Bleisalzes; es fällt dann als weißes krystallinisches Pulver nieder. Soll es krystallisirt dargestellt werden, so muß man es in heißer Salpetersäure oder Salzsäure auflösen und die Auflösung langsam erkalten lassen. Es besteht aus 1 At. Blei = 1394,5 und 2 At. Chlor = 442,6 oder in 100 Thl. aus 74,6 B. und 25,4 Ch.

2207. Im Handel kommt ein Bleioryd unter dem Namen von Casseler Gelb oder Mineralgelb vor. Man bereitet es, indem man Bleichlorid und Dryd oder auch kohlensaures Blei in der Hitze auf einander wirken läßt; auch aus Glätte und Salmiak oder aus Glätte und Rochsalz läßt sich diese Farbe herstellen. Das Präparat ist schön goldgelb, äußerst leicht schmelzbar und fließt dann durch die besten Ziegel, wenn man diese vorher nicht mit Talk ausschlägt. Beim Erkalten bilden sich große Krystalle, welche Oetgeder zu seyn scheinen. Diese Verbindung ist sowohl hinsichtlich ihrer Farbe als ihrer Zusammensetzung verschieden. Um die übli-

gelblich weiß, wiegt 7.07 und besitzt eine krystallinisch blätterige Textur. Nach Berzelius besteht es aus 34.63 Chlorblei, 55.82 Bleioryd und 7.25 kohlensaurem Bleioryd, 1.4 Kieselsäure und 0.51 Wasser. Chlorblei kommt auch mit phosphorsaurem Blei vor. (s. S. 2218.) N. u. G.

den Bereitungsmethoden derselben gehörig würdigen zu können, müßte man eigentlich die Zusammensetzung der schönsten Sorten ausmitteln.

Man bereitet ein Drydchlorid, indem man 1 Thl. Chlorblei mit 7—8 Thl. Glätte oder Massicot oder auch mit Mennige zusammenschmelzt. Das Produkt aber ist minder schön als das auf folgende Weise erhaltene. Will man es mit Salmiak darstellen, so nimmt man 1 Thl. davon und wenigstens 4 oder höchstens 11 Thl. Mennige. Man mengt beide Körper, giebt sie in einen Tiegel und feuert nun allmählig bis die Masse in den Fluß kommt, worin sie 10 Minuten erhalten und dann ausgegossen wird. Statt Mennige kann man auch Glätte oder Bleiweiß anwenden und muß dann das Mengenverhältniß gehörig abändern. Würde der Salmiak vollständig zur Reaktion verwendet, ohne daß davon sich etwas verflüchtigte, so könnte man die Zusammensetzung der Productes, da 1 Thl. davon 2 Thl. Bleioryd in Chlorid verwandeln kann, leicht berechnen. Die Grenzen, welche die möglicher Weise sich bildenden Producte einschließen, sind ein Drydchlorid bestehend aus 1 At. Chlorid und 1 At. Dryd und ein Drydchlorid enthaltend 1 At. Chlorid auf 8—9 At. Dryd. Nimmt man mehr Ammoniak, so enthält der Rückstand mehr Chlorid und die Farbe ist blässer. Durch länger fortgesetztes Schmelzen wird das Produkt dunkler.

Dieses Verfahren ist aber weder ökonomisch noch bei

Jodblei.

Lat. Plumbum iodatum. Franz. Iodure de plomb.)

2208. Man stellt diese Verbindung durch doppelte Wahlwandtschaft dar, indem salpetersaures Blei mit Jodkalium zusammenbringt. Es fällt als gelbes Pulver nieder, das dem Lichte ausgesetzt schmutzig weiß wird. Nach Boullay kann man jedoch ein beständigeres Jodblei darstellen, wenn man den gelben Niederschlag in kochendem Wasser löst und durch langsames Erkalten krystallisiren läßt. Die schönen goldgelben glimmerartigen Schüppchen krystalline Verbindung widersteht sehr gut der Einwirkung des Lichtes. Sie besteht aus 1 At. Blei 45,06 und 2 At. Jod 54,94.

Boullay zeigte, daß das Jodblei gegen die Jodalkalikalte die Rolle einer Säure spielt. Bringt man z. B. eine konzentrirte Auflösung von Jodkalium mit einem Überschuß von Jodblei zusammen, so erhält man ein Doppelsalz, welches beim Abdampfen in seidensförmigen Krystallen anschießt und aus 2 At. Jodblei 75,6 und 1 At. Jodkalium 26,4 besteht.

Läßt man im Gegentheil einen Überschuß von Jodkalium auf Jodblei reagiren, so bildet sich nach Boullay eine Verbindung von 2 At. des ersteren mit 1 At. des zweiten.

Schwefelblei.

Leisglanz. Bleierz. Lat. Plumbum sulphuratum. Franz. Sulfure de plomb.)

2209. Erhitzt man Blei mit einem Schwefelüberschuße, schmelzen beide und vereinigen sich dann plötzlich unter heftigem Erglühen. Es bildet sich Einfach Schwefelblei, dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Schwefelwasserstoff oder Einfach-Schwefelkalium mit einem Bleiorysalz in Berührung bringt. Läßt man dagegen eine höhere Schwefelungsstufe von Kalium auf ein Bleisalz wirken, so bildet sich braunes Schwefelblei mit einem größern Schwefelgehalte. Diese Verbindung ist jedoch nicht beständig.

Das natürliche Schwefelblei oder der Bleiglanz ist bleifarbig, glänzend und krystallirt in Würfeln. Es ist minder leicht schmelzbar als das Blei und zerfällt sich theilweise in der Hitze, indem Schwefel sich verflüchtigt und Unterschwefelblei zurückbleibt. Man erhält dieses Resultat jedoch nur, wenn man über das stark erhitzte Sulphurid einen Gasstrom hinstreichen läßt. Durch Rösten wird es leicht zerlegt; es bildet sich dann schwefelsaures Blei und freies Bleioryd, während schweflichte Säure sich verflüchtigt. Je niedriger hierbei die Temperatur ist, desto mehr bildet sich schwefelsaures Blei. Der Wasserstoff entzieht dem Schwefelblei seinen Schwefel. Wasserdämpfe zerlegen es bei erhöhter Temperatur; es bildet sich schweflichte Säure, Schwefelwasserstoff und Blei bleibt als Rückstand. Konzentrirte Salpetersäure verwandelt den Bleiglanz in schwefelsaures Blei. Verdünnte Salzsäure greift ihn nicht, konzentrirte nur schwach an. Im Königswasser löst er sich auf. Durch kohlensaure Alkalien wird er reduziert, es bildet sich ein schwefelsaures Salz, Schwefelkalium oder Natrium und Blei wird als Metall ausgeschieden. Giebt man bei dieser Reaktion noch Kohle hinzu, so bildet sich keine Schwefelsäure, sondern es entbindet sich Kohlensäure, während Blei reduziert wird und ebenfalls Schwefelkalium sich erzeugt. Mehrere Dryde reduzieren den Bleiglanz; hierher gehört z. B. das Bleioryd. Erhitzt man Bleiglanz mit Blei, so erhält man Galtschwefel.

2209. Behufs der Analyse wird der Bleiglanz bei geringer Erwärmung mit verdünnter Salpetersäure behandelt; bildet sich dann kein schwefelsaures Salz, sondern der Schwefel scheidet sich aus. Der Rückstand wird ausgewaschen und getrocknet. Man verbrennt hierauf den Schwefel und erhält etwas rückständiges schwefelsaures Blei. Aus der Auflösung wird das Blei mittelst Schwefelsäure oder auch ein schwefelsaures Salz gefällt.

Enthält der Bleiglanz Blende, so ist die Analyse fast ebenso einfach; die Gegenwart von Schwefelkies macht sie nicht verwickelter, denn das Eisen und Zink befinden sich mit Blei in der Salpetersäure aufgelöst. Man scheidet nun das Blei zuerst durch Schwefelsäure und dann das Eisen und das Zink durch ähnliche Mittel, wie bei Scheidung des Eisens vom Nickel angewendet werden. Man verwandelt die in essigsaure Salze und zerlegt dann das Eisensalz durch Erhitzung.

Auf ähnliche Weise kann man die rohen oder gerösteten Bleierze analysiren. Der Schlich ist nämlich ein durch Gängen und Schlämmen gereinigtes Bleierz, welches neben Schwefelblei noch Schwefelkies, Zinkblende, Kupferkies, Bleisulfid, Baryt und kohlensaures Blei enthält. Manche Schliche

variirt von 0,03 bis 35 Proz. Der letztere sehr starke Gehalt findet sich im Weissguldner. Silberreiche Bleiglanze werden zu den Silbererzen gerechnet. Bleiglanze von 0,1% bis 0,5 Proz. können schon mit Vortheil entsilbert werden.

Der Bleiglanz findet sich im Ur-, Übergangs- und Flözgebirge auf Gängen und Lagern; der letztere ist silberarm.

Die unermesslichen Schätze von Bleiglanz in Spanien, sollen nach Hansmann (s. dessen Werk über den gegenwärtigen Zustand des Harzes S. 21) im Gebirge der Alpujarras auf der Sierra de Cadix meist- und kupferartig vorkommen. Die mächtigsten Bleiglanzlager sind die in Deutschbleiberg im Kalkstein, in Kärnten, in Derbyshire in England und in Steyermark etc. Auf Gängen kommt der Bleiglanz in verschiedenen Bergwerksrevieren von Sachsen und Böhmen, am Harze im Anhalt'schen, in Ungarn und Siebenbürgen, Frankreich, Schottland etc. vor. In Nordamerika ist der Missouridistrikt reich an mächtigen Bleiglanz führenden Gängen. Besonders merkwürdig ist das Vorkommen des Bleiglanzes im zerreiblichen Sandstein am Bleiberge bei Rommern (Bergamt Düren). Das Bleianditeingebirge besteht aus Sandstein und Nischeonglomeratschichten, welche von verschiedener Mächtigkeit mit einander abwechseln. u. u. S.

kommen als Glasurerg (Alquifour) in den Handel und werden dann zur Löpferglasur angewendet; diese enthalten auch Quarz, Thon und kohlensauren Kalk. Man behandelt sie zuerst mit Essigsäure, um die kohlensauren Salze aufzulösen, kocht sie dann mit verdünnter Salpetersäure, welche die Sulphuride zersetzt und deren Metalle auflöst und glüht am den Rückstand, um den Schwefel zu verbrennen; es hinterbleiben sodann die quarzigen Substanzen, der Baryt und das schwefelsaure Blei, welches letztere man durch kohlensaures Natron zerlegen kann.

Der geröstete Schlich ist ein Gemenge von schwefelsaurem Blei, Bleioryd und etwas Bleiglanz. Der wohlgeröstete Schlich enthält 80 Prozente schwefelsaures Blei. Um ihn zu analysiren wird er mit Essigsäure digerirt, welche das freie Bleioryd auflöst. Sodann zersetzt man das schwefelsaure Salz durch kohlensaures Kali oder Natron und verwandelt es in schwefelsauren Alkali und kohlensaures Blei. Der ausgefüßte Niederschlag wird mit kalter Salpetersäure behandelt, wobei dann der Bleiglanz als Rückstand bleibt.

2210. Bisweilen muß der Bleiglanz auch auf Silber untersucht werden. Man kann diese Probe auf dreierlei Art machen: 1.) indem man den Bleiglanz mit Glätte verschlackt und das erhaltene Blei auf der Kapelle abtreibt; dieses Verfahren ist sehr gut. 2.) durch Zersetzung des Blei-

warm, so legt man die Probe darauf und verschließt die Muffel, Die Masse setzt sich zusammen und es entsteht ein Untersulphurid von Blei, welches auf dem Bleiüberschusse schwimmt. Man läßt nun vorsichtig etwas Luft Zutreten, wodurch das Sulphurid sich in schwefelsaures und metallisches Blei verwandelt. Anfänglich raucht es stark, zuletzt aber verliert sich der Rauch fast ganz und dann feuert man stärker; die Glätte reißt nun das schwefelsaure Salz mit in die Kapelle und sobald alles absorbiert ist, ist auch die Kupellation wie gewöhnlich beendet. Es scheint, daß bei diesem Verfahren stets ein Silberverlust statt finde, der bis zu 5 Prozenten des erhaltenen Silberkorns steigen kann.

Selenblei. (Sélénium de plomb.)

221. Das Selenblei ähnelt sehr dem Bleiglanz, ist aber minder glänzend. Es ist schmelzbar und bei hoher Temperatur selbst flüchtig; beim Rösten entbindet sich Selen und es bleibt selen-saures Blei zurück; von Salpetersäure wird es nur schwierig angegriffen, dagegen vom Königswasser aufgelöst. Von kohlensauren Alkalien wird es gleich dem Schwefelblei zersetzt. Man kennt auch ein Unterselenid von Blei. Bisher fand man das Selenblei hauptsächlich am Harze; allein auch in den Kupfergruben zu Ätvidaberg und Fahlun in Schweden kam es mit Bleiglanz vor. Am Harze fanden sich mehrere Arten davon: das einfache Selenblei, dann das Selenbleisilber, das Selenbleikobalt, das Selenbleikupfer und endlich das Selenbleiquecksilber. Es folgen hier die Analysen dieser Selenverbindungen:

	Selenblei.	Selenblei- kobalt.	Selenblei- kupfer.	Selenblei- quecksilber.
Selen . . .	27,6	31,4	30,0	25,0
Blei . . .	72,4	63,9	59,7	55,8
Kobalt . . .	—	3,2	—	—
Kupfer . . .	—	—	7,9	—
Silber . . .	—	—	—	—
Quecksilber . . .	—	—	—	16,9
Eisen . . .	—	0,5	0,3	—
	100,0	99,0	97,9	97,7

Phosphorblei. (Phosphure de plomb.)

2212. Phosphor und Blei verbinden sich direkte mit einander und bilden Phosphorblei, welches auch dargestellt werden kann, wenn man phosphorsaures Blei mit Kohle glüht. Es ist bläulich grau, und wird in höhern Hitzegraden zersetzt. Reduzirt man das phosphorsaure Salz durch Kohle, so erhält man oft nur Blei, weil bei der eine ziemliche Hitze erfordernden Reduktion häufig das Phosphorblei sich schon zersetzt.

Wird das Phosphorblei mit einem Hammer geschlagen, so fahren Stückerlen von Phosphor heraus, die Feuer fangen; zeigt sich aber diese Erscheinung nicht, so leuchtet es doch wenigstens im Finstern und riecht stark nach Phosphor.

Arsenikblei. (Arséniure de plomb.)

2213. Diese Verbindung ist grau, krystallinisch und spröde. Im Feuer wird es nicht vollständig zersetzt. Das Blei hält immer noch den sechsten Theil seines Gewichtes Arsenik zurück, so daß dadurch, wie häufig bei andern Metallen der Fall ist, halb Arsenikblei gebildet wird, bestehend aus 2 At. Blei 85,5 und 1 At. Arsenik 14,5.

Man erhält diese Verbindung von konstanter Zusammensetzung, wenn man Blei in einem Übermaße von Arsenik oder arsenichter Säure erhitzt. Im letztern Falle bildet

Bleilegirungen.

2214. Das Blei verbindet sich mit vielen Metallen ziemlich leicht; allein nur eine kleine Anzahl dieser Legirungen wird technisch angewendet. Es sind dieß das Zinnblei, Spießglangblei, Kupferblei, Silberblei und Goldblei.

Das Blei verbindet sich auch direkte mit Kalium und Natrium; diese Legirungen zersetzen das Wasser, indem das Alkalimetall sich oxydirt und das Blei frei wird.

Das Blei verbindet sich sehr schwierig mit dem Eisen, allein demungeachtet kann man kleine Mengen von Eisen mit dem Blei vereinigen, und auch das Eisen bildet Legirungen, welche Blei in geringer Quantität enthalten. Erhitzt man z. B. ein Gemenge von Eisen und Blei, so erhält man zwei gesonderte Legirungen. Die untere ist sehr bleihaltig und die obere enthält dagegen viel Eisen.

Legirungen von Blei und Zinn kennt man viele, die sowohl hinsichtlich ihrer physischen und chemischen Eigenschaften als auch in Rücksicht auf ihre Anwendung besonders beachtenswerth sind. Sie besitzen weniger Glanz als das Zinn, sind aber härter und leichter schmelzbar. Man wendet sie gewöhnlich zur Verfertigung der sogenannten zinnernen Geschirre an. In gleichen Theilen wird das Zinn und Blei zusammengeschmolzen, um als Loth für bleierne oder kupferne Röhren zu dienen. Man kennt diese Legirung unter dem Namen Schnellloth. Sie ist leichter oxydirtbar als jedes der einzelnen Metalle, weshalb man sie auch zur Darstellung der in den Fayencefabriken zu Glasuren gebrauchten Zinnasche anwendet.

Die aus Zinn oder aus Legirungen von Zinn und Blei verfertigten Gegenstände lassen sich in drei Abtheilungen bringen: 1.) das Zinn wird als reines Metall zur Herstellung kleiner Küchengeräthe angewendet. 2.) Eine Legirung von 8 Blei und 92 Zinn wird zur Fabrikation der Waschbecken, Schüsseln und überhaupt der Tafelgeräthe und ähnlicher Gegenstände gebraucht. 3.) 80 Zinn und 20 Blei dient zur

Berfertigung der Löffel, Leuchter, Schreibzeuge, Streufässer etc. *)

Kupfer untersuchte die Legirungen aus Blei und Zinn sorgfältig, um das spezifische Gewicht derselben mit dem der einzelnen Metalle zu vergleichen, woraus sie bestehen. Er fand, daß fast immer eine Ausdehnung statt finde. Die Legirung von 2 Vol. Zinn und 1 Vol. Blei zeigt jedoch gerade das mittlere spezifische Gewicht und zieht sich sonach weder zusammen, noch dehnt sie sich aus. Es folgen hier seine Beobachtungen in Zahlen ausgedrückt.

		Berechnete Dichtigkeit.	Beobachtete Dichtigkeit.	Unterschied.
Blei . .		—	11,330	—
Zinn . .		—	7,291	—
6 Mt. Zinn	1 Mt. Blei . .	7,933	7,921	0,012
5 Mt. "	1 Mt. " . .	8,037	8,028	0,009
4 Mt. "	1 Mt. " . .	8,183	8,173	0,010
3 Mt. "	1 Mt. " . .	8,398	8,391	0,007
2 1/4 Mt. "	1 Mt. " . .	8,367	8,367	—
2 Mt. "	1 Mt. " . .	8,752	8,745	0,007
1 Mt. "	1 Mt. " . .	9,436	9,426	0,010
1 Mt. "	2 Mt. " . .	10,094	10,078	0,016
1 Mt. "	3 Mt. " . .	10,412	10,387	0,025
1 Mt. "	4 Mt. " . .	10,600	10,555	0,045

Antimon und Blei verbinden sich in allen Verhältnissen mit einander; die Legirung ist härter, jedoch minder dehnbar als Blei. Die wichtigste Legirung besteht aus 4 Thl.

verliert ihren Glanz. Schwache Säuren wirken kaum auf diese Legirung, dagegen wird sie leicht von Salpetersäure angegriffen und dann in antimonichsaures Blei verwandelt.

Das Letternmetall verdiente genauer von den Chemikern untersucht zu werden, denn es ist in der That eine schwierige Aufgabe eine Legirung herzustellen, die alle Eigenschaften besitzt, welche der Buchdrucker verlangt.

Ist sie zu weich, so verlieren die Lettern ihre Form und Schärfe; ist sie aber zu hart, so wird das Papier häufig beschädigt. Die Legirung muß ferner leicht schmelzbar seyn, so daß die Form der Typen sich vollkommen ausprägt und daß solche, welche mit einem Bart aus der Form kommen, leicht und schnell wieder hergestellt werden können. Leider ist diese Legirung, so wie vieles andere die Buchdruckerkunst Betreffende noch nicht so genau untersucht worden, als es wünschenswerth wäre. Man findet im Buchhandel nur zu oft Werke, welche sowohl hinsichtlich der Reinheit der Schrift als auch hinsichtlich der Güte der Schwärze und des Papiers sehr mangelhaft ausgestattet sind.

Bleisalze.

2215. Das Blei hat zwar drei verschiedene Dryde, allein nur das erste ist eine salzfähige Basis. Sie ist ziemlich kräftig und nicht allein fähig, vollkommen neutrale Salze zu bilden, sondern giebt selbst mit einigen Säuren basische Salze, die noch im Wasser auflöslich sind und alkalisch reagiren.

Sämmtliche Bleisalze, welche ungefärbte Säuren enthalten, sind selbst farblos, wenn sie neutral sind; die basischen dagegen sind oft gelblich gefärbt. Die auflöslichen Neutralsalze reagiren nicht auf die gefärbten Papiere.

Die Bleisalze schmecken süßlich zusammenziehend und sind sehr giftig. Durch folgendes chemische Verhalten sind sie leicht zu erkennen. Das Zink, Eisen und Zinn fallen aus ihnen metallisches Blei. Durch Zufügen von etwas Essigsäure wird im Allgemeinen diese Reaktion begünstigt. Schwefelwasserstoff und schwefelwasserstoffsaure Alkalien fällen sie als schwarzbraunes Schwefelblei. Schwefelsäure und

schwefelsäure Salze fällen daraus schwefelsaures Blei als weißes Pulver, welches leicht vom schwefelsauren Dampf durch die Reaction des Schwefelwasserstoffs unterschieden werden kann. Die Alkalkalien fällen sie weiß als Bleiorhydrat und die kohlensauren Alkalien als weißes kohlensaures Blei. Durch Chloride werden sie als weißes krystallinisches Chlorblei gefällt, wenn die Auflösung nicht zu sehr verdünnt ist. Die phosphorsauren und arseniksauren Salze, so wie das gelbe Cyaneisenkalium fällen die Bleisalze ebenfalls weiß; dagegen werden sie durch chromsaures Kali hell oder orangengelb gefällt. Der Niederschlag ist chromsaures Blei, welches gelb erscheint, wenn beide fällenden Salze neutral waren; mehr oder weniger orange dagegen ist derselbe, wenn das eine oder beide basisch sind.

Im Wasser unlösliche Bleisalze können durch Kochen mit kohlensauren Alkalien zersetzt werden. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter, löst ihn in Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure auf und kann die Auflösung nun wie ein auflösliches Bleisalz weiter untersuchen.

Schwefelsaures Blei.

(Bleivitriol. Lat. Plumbum sulphuricum. Franz. Sulfate de plomb.)

2216. Dieses Salz ist weiß, pulverig, wasserfrei und

angewandten Menge. Eisen zerlegt es. Schwefelblei und Bleivitriol reagiren auf einander und wenn das richtige Verhältniß genommen worden, so erhält man Blei. Es enthält dieses Salz 1 At. Bleiorpd = 73,56 und 1 At. Schwefelsäure = 26,44.

Das schwefelsaure Blei kommt in der Natur als ziemlich seltenes Mineral vor und zwar in Begleitung von Bleiglantz. Es ist in Octaedern krystallisirt oder derb, ist genau wie das künstlich bereitete zusammengesetzt und ist wie dieses wasserfrei. *) Käme dieses Mineral in bedeutenden Massen vor, so müßte man es, um das Blei daraus zu gewinnen, gerade so wie das Schwefelblei behandeln.

Dieses Salz wird in den Rattunldruckereien in großer Menge als Nebenprodukt erhalten, wenn man durch die Wechselwirkung des Alauns auf Bleizucker essigsaure Thonerde erzeugt. Der sich hierbei bildende weiße Niederschlag ist sehr reines schwefelsaures Blei, welches man lange Zeit als ganz werthlos betrachtete, bis endlich Berthier zeigte, daß es sehr gut verwendet werden kann. Payen suchte es anfangs in seiner Salmiakfabrik zu benutzen, indem er es statt des Gypses anwandte und mit kohlensaurem Ammoniak zusammenbrachte; die Produkte waren schwefelsaures Ammoniak und kohlensaures Blei; allein das letzte eignete sich nicht recht zur Anwendung. Am besten würde es seyn, wenn man daraus Rennige bereiten würde. Berthier zeigte dagegen, daß das schwefelsaure Blei, auf eine äußerst einfache Weise behandelt, sehr nützlich anzuwendende Produkte liefert. Mengt man nämlich 1 At. Kohle damit, so wird es in der Weißglühhitze in Kohlenensäure, schweflichte Säure und Bleiorpd verwandelt. 100 Thl. Bleivitriol erfordern nach

*) Es ist als Bleivitriol oder Vitriolbleispath bekannt und bricht auf Blei- und Kupfergängen im Schiefer und Grauwackengebirge, in England, am Harz, im Siegen'schen, in Spanien, Sibirien und Nordamerika. Er besitzt Diamantglanz, ist gelblich, graulich und grünlich weiß. Spec. Gew. = 6,29; er enthält nach Stromeyer 72,46 Bleiorpd und 26,09 Schwefelsäure, 0,12 Wasser, 0,09 Eisenorpd, 0,06 Manganoxyd und 0,51 Kieselerde. Das schwefelsaure Bleiorpd wird als Färbemittel des Bleiweißes angewendet. Nach Schubarth wird es auch in der Rattunldruckerei gebraucht, um mit doppelt chromsaurem Kali Gelb zu erzeugen. H. N. G.

der Berechnung nur 2 Thl. Kohle zu dieser Reaction, allein die Erfahrung lehrte, daß 3 Thl. Kohle nöthig sind. Vielleicht dürfte im Großen eine geringere Kohlenmenge schon hinreichen. 2 At. Kohle auf 1 At. schwefelsaures Blei genommen, würden Kohlen Säure, schweflichte Säure und Blei geben. Der Berechnung nach müßte man also 4 Thl. Kohle auf 100 Thl. Bleisalz nehmen, allein die Erfahrung lehrte abemals, daß man 6 Thl. Kohle nehmen muß; man erhält dann ein etwas sprödes Blei, welches jedoch mit 2—3 Pro. Eisen umgeschmolzen, sehr weich wurde.

Steigerte man die Kohlenmenge bis auf 8—9 Pro., so erhielt man in der Rothglut Kohlen Säure, schweflichte Säure und Bleiuntersulphurid. Die Weißglut verwandelt letzteres in Blei und in ein flüchtiges Sulphurid.

Man würde ohne Zweifel das Blei aus dem schwefelsauren Salze mit Vortheil gewinnen können, allein wir glauben, daß eine noch weit vortheilhaftere Anwendung von diesem reinen Produkte gemacht werden kann. Berthier machte Versuche, um es bei der Krystallglasfabrikation zu benützen, und wahrscheinlich ist dieß die am meisten geeignete Anwendung.

Die Krystallglasfabrikanten fanden bei Befolgung des nachstehenden Verfahrens einige Schwierigkeiten. Man frittete zuerst ein Gemenge von 100 Thl. schwefelsaurem Blei, 2 Thl.

Salpetersaures Bleioryd.

Bleisalpeter. Plumbum nitricum. Nitrate de plomb.)

2217. Man bereitet das salpetersaure Blei durch Auflösen des kohlenfauren Bleiorydes in Salpetersäure. Hierzu eignet sich vorzüglich dasjenige Bleiweiß, welches durch Fällen des basisch essigfauren Blei's mittelst Kohlensäure gewonnen worden, denn dieses liefert das reinste salpetersaure Blei. In Ermangelung desselben löst man Bleiglätte oder selbst metallisches Blei in Salpetersäure auf. Besser ist es, wenn man Mennige, die vorher durch Glühen in Dryd verwandelt worden, auflösen würde, denn man erhält dann ein reineres Salz, weil die Glätte sowohl, wie das metallische Blei Eisen und Kupfer enthalten, die das salpetersaure Salz verunreinigen würden.

Das salpetersaure Blei krystallisirt in Oktaedern, ist weiß oder gelblich, bisweilen vollkommen durchsichtig, bisweilen aber auch trübe und undurchsichtig. Im Alkohol ist es unlöslich, löst sich aber in 7 Thl. kalten und in viel weniger warmen Wassers vollkommen auf. In der Hitze zerfällt es und entbindet, wenn es in einer Retorte gelinde geglüht wird, Sauerstoff und wasserfreie salpetrische Säure.

Das neutrale Salz bildet leicht ein halb salpetersaures Salz, welches in kaltem Wasser unlöslich, im kochenden dagegen auflöslich ist. Durch die Anwesenheit dieses Salzes scheint das neutrale oft gelb gefärbt. Will man dieses basische Salz bereiten, so darf man nur Bleioryd mit neutralem Salze behandeln; auch entsteht es, wenn man zu neuer Auflösung des letzteren Ammoniak giebt, wodurch das basische Bleisalz gefällt wird. Man darf übrigens die vorerwähnte Beimengung dieses Salzes herrührende gelbe Farbe des Bleisalpeters nicht mit der durch einen Eisengehalt bewirkten verwechseln.

Das salpetersaure Blei wurde in der neuesten Zeit von Berard zur Darstellung des Flintglases angewendet. Er bereitete es aus Bleiglätte, nachdem dieselbe zuvor von Beimengungen gereinigt worden, welche wegen ihres geringen

freizügigen Gewichts leicht davon getrennt werden konnten. Besonders Eisenoxyd und kohlige Stoffe können so davon abgeschieden werden. Man löst hierauf die Blätte in verdünnter kochender Salpetersäure auf und läßt aber stets einen Ueberschuß von Säure in der Auflösung. Beim Erkalten krystallisirt das salpetersaure Salz.

Berthier wendet den Bleisalpeter zur Analyse von Mineralien an, welche ein Alkali als Silikat enthalten. Werden diese durch Säuren nicht zersetzt, so darf man sie nur mit salpetersaurem Blei schmelzen, um sie in basische Silikate zu verwandeln, die dann leicht von der Salpetersäure aufgelöst werden. *)

Das salpetersaure Blei besteht aus 1 At. Bleioxyd 67,5 und 1 At. Salpetersäure 32,7.

Phosphorsaures Bleioxyd.

(Plumbum phosphoricum. Phosphate de plomb.)

2218. Das phosphorsaure Blei ist im Wasser unlöslich und in Säuren minder löslich als viele andere phosphorsaure Metalloxyde. Es löst sich jedoch in Salpetersäure auf und wird aus dieser Auflösung durch die Alkalien wieder gefällt. Selbst in den ätzenden Alkalien löst es sich auf und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. Durch kochende Schwefelsäure wird es zersetzt. Das neutrale phosph-

Gießt man die Auflösung eines sauren phosphorsauren Salzes in ein Bleisalz, so erhält man säuerliches phosphorsaures Blei als Niederschlag.

Bringt man essigsaures Blei mit einem phosphorsauren Alkali zusammen, so fällt basisch phosphorsaures Blei nieder. Man wendet dieses Mittel häufig an, um die in einer Flüssigkeit befindliche Phosphorsäure quantitativ zu bestimmen. Das erhaltene phosphorsaure Blei besteht aus 3 At. Bleiorpb 82,4 und 1 At. Phosphorsäure 17,6.

Karsten nimmt jedoch zufolge seiner hierüber angestellten Versuche an, daß dieses phosphorsaure Salz in 100 Thl. 19,4 Phosphorsäure enthalte. Ist dieß wirklich der Fall, so würde sich bei der Fällung statt eines zwei Drittels phosphorsauren Salzes eine Verbindung von 8 At. Basis und 3 At. Phosphorsäure bilden, was jedoch nicht sehr wahrscheinlich ist. Behufs einer genauen Analyse muß übrigens immer das erhaltene phosphorsaure Blei durch Schwefelsäure wieder zerlegt und das gewonnene schwefelsaure Blei scharf bestimmt werden.

Das erhaltene basisch-phosphorsaure Blei hat eine große Neigung sich in neutrales phosphorsaures Salz zu verwandeln; auch unter dem Einfluß reduzierender Körper, wie z. B. der Kohle und des Wasserstoffs verwandelt es sich in ein Neutralsalz und in metallisches Blei.

Das phosphorsaure Blei ist eine wichtige Mineralsubstanz, da es bergmännisch gewonnen wird. Gewöhnlich ist es in sechsseitigen Säulen krystallisirt, durchscheinend, grün; oft gelblich, braun oder selbst violett. Spez. Gew. = 6,95. Es enthält auch Chlor und Wöhler fand es zusammengesetzt aus 1 At. Chlorblei und 3 At. phosphorsaurem Blei.

Das natürliche arseniksaure Blei, bestehend aus 1 At. Chlorblei und 3 At. arseniksaurem Blei, ist mit ihm isomorph. Es folgen hier die Analysen einiger Salze dieser Art:

	von Schöppau.		Von Johann- georgenstadt.
	grüne Varietät	weiße Varietät	
Bleioryd . .	82,3	81,5	75,6
Phosphorsäure	15,7	14,1	1,3
Arseniksäure .	—	2,3	21,2
Salzsäure . .	2,0	2,0	7,9
	100	99,9	100

Es existirt noch ein anderes gelbes phosphorsaures Blei, welches auch chromsaures Blei enthält. Vernon fand es zusammengesetzt aus phosphorsaurem Blei 87,7, Chlorblei 10,1 und chromsaurem Blei 1,2. *)

Arseniksaures Blei.

(Plumbum arsenicum. Arséniate de plomb.)

2219. Dieses Salz ist weiß, pulverig, leicht schmelzbar und löst sich nicht im Wasser, wohl aber in Säuren auf. Man erhält es durch doppelte Wahlverwandtschaft. Durch Kohle wird es in der Glühfuge zu Arsenikblei reduziert.

Das arseniksaure Blei kommt auch als Mineral vor, ist aber seltener als das ihm ähnliche phosphorsaure Salz, obschon beide oft einander begleiten. **) Um es zu analysiren löst man das Mineral in Salpetersäure auf und fället das Chlor durch salpetersaures Silber. Eine zweite Portion wird auch in Salpetersäure aufgelöst, aber durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird dann mit überschüssigem

zure das Schwefelarsenik. Sind beide Schwefelmetalle gegeben und daraus das Bleioryd und die Arsenikssäure berechnet worden, so ist das zu dem angewendeten Gewichte des Minerals noch fehlende als Phosphorsäure anzunehmen.

Kohlensaures Bleioryd.

Bleiweiß. *Plumbum carbonicum. Carbonate de plomb.*)

2220. Das kohlensaure Bleioryd ist ein weißes, im Wasser unlösliches, in Kohlensäure aber etwas lösliches Pulver. Erst zerfällt es sich in Kohlensäure und Bleioryd. Wird es lange in der Luft erhitzt, so verwandelt es sich in schöne Mennige, welche als Drangemennige im Handel bekannt ist. Man nennt dieses kohlensaure Salz als Maler- und Lüncher-Farbe; es ist im Handel unter den verschiedenen Namen Bleiweiß, Kremsersweiß und Schieferweiß bekannt. Das erfahren, welches man in Elisy bei Paris zur Bereitung desselben anwendet, besteht darin, Kohlensäure in eine Auflösung von basisch essigsaurem Blei strömen zu lassen. Die Holländer bereiten es dagegen nach einer weit ältern Methode, indem sie Bleiplatten in bedeckten Gefäßen Essigdämpfen bei einer Temperatur von 30° aussetzen. *) Um diese Temperatur immer hervorzubringen, schließt man die Töpfe, in welchen sich der Essig und das Blei befindet, in eine geheizte Kammer, oder man umgiebt sie mit Rohe oder Pferdemist. Die Bleiplatten überziehen sich nach und nach mit kohlensaurem Bleioryd, in dem ohne Zweifel die Essigsäure dabei zerfällt wird. **)

*) Ganz einfach läßt sich kohlensaures Blei auch darstellen, wenn man irgend ein auflösliches Bleisalz, z. B. Bleizucker oder salpetersaures Blei durch ein kohlensaures Alkali fället, oder indem man schwefelsaures Blei mit kohlensaurem Alkali kocht. N. u. G.

**) Berzelius bemerkt hierüber: (s. dessen Lehrbuch Bd. II. S. 319.) „Bemerkungen, die in den letztern Jahren über diesen Gegenstand angestellt worden sind, haben gezeigt, daß, je besser die Luft ausgeschlossen wird, desto schöner fällt das Bleiweiß aus; man hat also Ursache zu vermuthen, daß der Essig sowohl den Sauerstoff als die Kohlensäure für das Bleiweiß liefert, wobei er vermuthlich in dieselbe ätherartige Flüssigkeit verwandelt wird, die man bei der Destillation essigsaurer Metallsalze erhält.“ N. u. G.

Selten ist das käufliche Bleiweiß rein; es enthält gewöhnlich Schwerspath, schwefelsaures Blei und zuweilen sogar Kreide. Eine Verfälschung mit Kreide wird leicht ausgemittelt, wenn man das Bleiweiß in Essigsäure oder Salpetersäure auflöst und die Auflösung durch Schwefelwasserstoff oder einem Schwefelalkalimetall fället; ist Kalk vorhanden, so wird dieser nach vollendeter Fällung des Blei's durch sauerkleeesaures Kali angezeigt. Ist das Bleiweiß mit den erwähnten schwefelsauren Salzen vermengt, so lösen sich diese nicht in Säuren auf und sind deshalb leicht zu erkennen und quantitativ zu bestimmen.

Die Vermengung des Bleiweißes mit Schwerspath ist nicht als Betrug anzusehen, sondern diese Beimengung ist sogar nöthig, damit das Bleiweiß mehr decke. Die den im Handel vorkommenden Bleiweißsorten beigemengten Quantitäten Schwerspath variiren sehr. Wir suchen im Nachfolgenden eine ungefähre Bestimmung derselben zu geben.

1.) Kremsersweiß. Es ist das reinste und schönste Bleiweiß und enthält keine fremden Beimischungen.

2.) Venetianer Bleiweiß ist gewöhnlich ein Gemenge von gleichen Theilen kohlensaurem Blei und schwefelsaurem Baryt.

Hamburger Weiß besteht aus 2 Thl. Schwerspath und 1 Thl. kohlensaurem Blei.

4.) Holländer Weiß. Es ist ein Gemenge von

Das gewöhnliche Bleiweiß ist fast immer mit etwas Kohlenpulver oder einem Minimum von Indigo gemengt, um ihm einen bläulichen, dem Auge mehr zusagenden Schimmer zu ertheilen. Das auf holländische Art bereitete Bleiweiß ist gewöhnlich durch Schwefelblei gefärbt.

Das neutrale kohlen saure Blei enthält 1 At. Bleioryd $\equiv 85,52$ und 2 At. Kohlen säure $\equiv 16,48$.

Es findet sich dieses Salz auch als Mineral, theils herb, theils krystallisirt, jedoch nie in namhafter Menge. *) Im reinen Zustand ist es weiß, neutral und wasserfrei. Spez. Gew. $\equiv 6,72$. In Säuren löst es sich mit Aufbrausen auf und ist daran leicht zu erkennen. Gewöhnlich findet sich dieses Mineral mit andern Bleiminern vor und scheint überhaupt secundärer Bildung zu seyn.

Kieselsaures Bleioryd. (Silicate de plomb.)

2221. Das kieselsaure Blei spielt eine wichtige Rolle bei der Krystallglasfabrikation, bei Verfertigung des Straßes und in der Fayenceglasur; auch hat Faraday diese Verbindung bei seiner Arbeit, die Darstellung eines sehr dichten Glases zu optischen Zwecken betreffend, näher untersucht.

Sämmtliche Bleisilikate sind in einer mehr oder minder hohen Temperatur schmelzbar, und fließen um so leichter,

lenssaures Salz. Letzteres steht mehr als ersteres, Bei dem Artikel Glas sollen die verschiedenen Methoden, Bleiweiß zu gewinnen, speziell beschrieben werden.

Das Bleiweiß wird in großen Quantitäten als weiße Ölfarbe und Ölkratz von Tünchern und Malern gebraucht, ferner zu Glaser- und anderem Kitt mit Schlammkreide und weißem Zinkoryd vermischt. A. u. F.

- *) Es ist als Weiß- und Schwarzbleierz bekannt und findet sich auf Lagern und Gängen vorzüglich im sächsischen Erzgebirge, am Harze, in Breisgau, in Böhmen, Oberschlesien etc. Nach Klaproth enthält es 82 Bleioryd, 16 Kohlen säure und 2 Wasser. Das verwitterte kohlen saure Blei wird Bleierde genannt und ist gewöhnlich mit Kieselerde, Thonerde und Eisensoryd verunreinigt. Gewöhnlich kommt diese mit der krystallisirten Varietät des Weißbleierz vor. Das Schwarzbleierz enthält nach Lampadius 79 Bleioryd, 18 Kohlen säure und 2 Kohle. Berthier fand in einem französischen Weißbleierz auch 1 Prop. Silberoryd.

In England fand man auch ein Doppelsalz von kohlen saurem und schwefel saurem Bleioryd, welches nach Stromeyer aus 27,3 Bleioxyd und 72,7 kohlen saurem Bleioryd besteht. A. u. F.

je mehr sie Bleioryd enthalten. Herrscht letzteres vor, so sind sie gelb, ist aber überschüssige Kieselersde vorhanden, so sind dieselben farblos. Diese Silikate verbinden sich leicht mit andern kiesel-sauren Salzen. Durch Kohle werden sie in hoher Temperatur vollkommen reduzirt, und diese Reduktion wird besonders befördert durch Eisenoryd oder Kalk, was besonders in Beziehung auf den Bleihüttenbetrieb bemerkenswerth ist.

Borsaures Bleioryd. (Borate de plomb.)

2222. Faraday stellte ein zu optischem Gebrauche anwendbares Glas dar, indem er borsaures und kiesel-saures Blei zusammenschmelzte. Fället man eine Bleiauflösung durch ein borsaures Alkali so erhält man leicht einen weißen Niederschlag, der leicht zu einem farblosen Glase geschmolzen werden kann. Es ist dieß borsaures Blei, das bisher noch nicht analysirt worden ist.

Das borsaure Blei läßt sich aber auch durch direkte Vereinigung der Borsäure und des Bleiorydes darstellen, denn beide verbinden sich in der Glühhitze in allen möglichen Verhältnissen.

Das so bereitete neutrale borsaure Bleioryd ist so leicht schmelzbar, daß es schon in kochendem Öl weich wird; durch Vermehrung des Borsäuregehaltes wird es schwerer schmel-

Das erhaltene Pulver wird geschlämmt und die feinsten Theile werden dann zur Bereitung des schweren Glases angewendet. Dieses ist ein bor-kieselsaures Blei und wird zusammengeschmolzen aus

154 salpetersaurem Blei . .	=	104 Bleiorpd
24 kieselsaurem „ . .	=	8 Bleiorpd
		16 Kieselerde
42 krySTALLISIRTER Borsäure . .	=	24 trockner Borsäure
		152 bor-kieselsaures Blei.

Das salpetersaure und kieselsaure Blei nebst der Borsäure müssen in Porzellanmörfern wohl gemengt und das Gemenge dann in rothglühende Porzellantiegel eingetragen werden.

Die Borsäure verliert anfangs ihr Wasser und das salpetersaure Blei zerfällt sich; wird die Hitze verstärkt, so bildet sich die bor-kieselsaure Verbindung, schmilzt und wird eine vollkommen homogene Masse, wenn man sie mit einem Platinspatel tüchtig umrührt. Sobald die Schmelzung vollkommen ist, wird das Glas mit einem Platinlöffel in ein anderes Platingeschirr geschöpft.

2225. Will man nun die Glasmasse noch feiner und gleichartiger haben, so unterwirft man es in einer Platinschale einer neuen anhaltenden Schmelzung. Während dieser zweiten Operation fügt man dem Glase sieben bis acht Gran Platinschwamm auf Pfund Masse hinzu; dagegen verbinden sich alle im Glase vorhandenen Luftblasen äußerst leicht, und da zuletzt dieser Schwamm sich zu Boden setzt, wird die Glasmasse nicht im Geringsten dadurch verunreinigt.

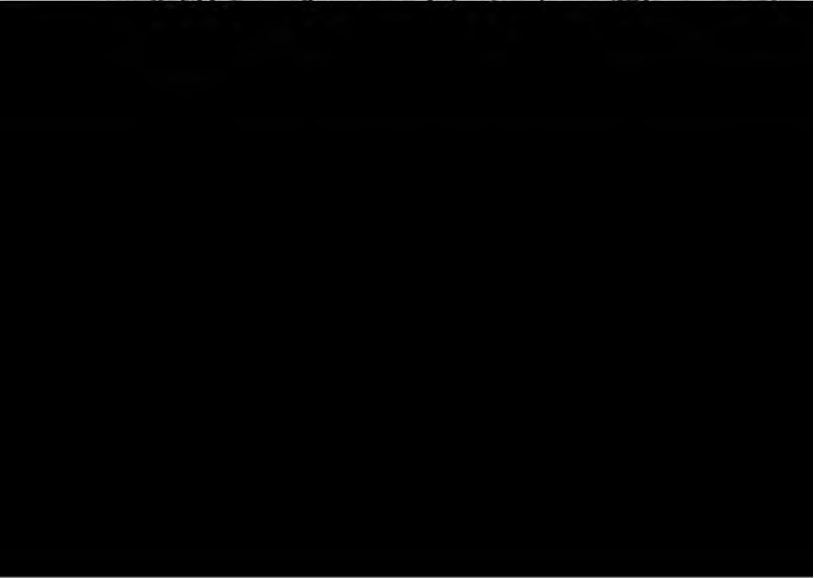
Es muß besonders darauf geachtet werden, daß dieses leichte Glas in der Platinschale nicht mit wasserstoff- oder phlogogenhaltigen Körpern zusammenkomme, denn in diesem Falle würde sich das Bleiorpd reduciren und es bildete sich mit dem Platin eine Bleilegirung, wodurch das Platingesäß durchlöchert werden müßte. Diesen Uebelstand vermeidet man durch, daß man die Platinschale, worin das Glas sich befindet, unter einer Muffel erhitze. Will man jedoch alle nur denkbare Vorsicht anwenden, so dürfte man nur zwei in

einander passende Muffeln anwenden und die heiße Luft zwischen der äußern und der innern durchstreichen lassen, damit sie nicht einmal direkte mit der Schale in Berührung kommen kann.

Eine thönerne Muffel ist als eine Art Filter zu betrachten, durch welches die bei der Verbrennung erzeugten Gase unaufhörlich dringen; wird nun zwischen zwei Muffeln ein Luftstrom erhalten, so müssen die eingebrungenen brennbaren Gase dadurch zerstört werden, so daß sie nicht mehr, wenn sie auch dann in den innern Raum dringen sollten, reduzierend wirken könnten. Da die in die Muffel einströmende Luft Staubtheile mit sich führen könnte, so ist es rathlich, die in die innere kleine Muffel eindringende Luft zuvor durch eine Röhre gehen zu lassen, welche mit einem feuchten Schwamm versehen ist, um den Staub zurückzuhalten.

Die Platinschale wird auf Backsteine von Porzellan gesetzt und ihre Seitenwände werden durch vier andere Backsteine zusammengehalten, damit das Platinblech durch das Gewicht des Glases nicht aus einander gedrückt werden kann. Das Platinegefäß wird mit einer weiten Porzellanschale bedeckt, die so weit seyn muß, daß ihr Rand auf den Backsteinen aufliegen kann. Eine besondere Röhre muß beständig einen reinen sauerstoffhaltigen Luftstrom darunter hinführen.

Der Platinschwamm reinigt das Glas zwar vollkommen



Statt finden, und folglich auch keine Streifen sich wieder erzeugen.

Man verschließt nun alle Zugänge, läßt das Feuer ausgehen und sucht eine möglichst langsame Abkühlung zu bewirken. Faraday richtete seinen Ofen so ein; daß er erst nach vier bis fünf Tagen vollkommen abkühlen konnte.

Sobald die Platinschale herausgenommen wird, so untersucht man sie außen genau. Sollte etwas Glas an einigen Punkten ausgeflossen seyn, so ist dieß nun leicht bemerkbar und man bezeichnet die Stellen sogleich, um nachher die Risse leichter wieder finden und durch Auflöthen von Platinblech mittelst Gold wieder repariren zu können.

Um das Glas aus dem Platingefäß zu nehmen, macht man die Wände, die nur aus aufgebogenem und über einander gefalztem Platinblech bestehen, und den Boden von der Glasmasse mit einem stumpfen Messer los; das Platinblech wird hierauf einige Tage lang mit verdünnter Salpetersäure in Berührung gebracht, wodurch vollends alles abhärtende Glas abgelöst wird.

Chromsaures Bleioryd. (Chromgelb.) (Chromate de plomb.)

2224. Das chromsaure Blei ist sehr schön gelb, im Wasser unauflöslich und in den Säuren wenig löslich. Durch Kohle wird es leicht reducirt. Im Feuer verwandelt es sich in Bleioryd und Chromoryd. Die Schwefelsäure zersetzt es und scheidet die Chromsäure aus; nimmt man concentrirte Säure, so bildet sich zugleich schwefelsaures Chrom. Digest man chromsaures Blei mit etwas Alkali, so färbt es sich orangegelb, indem basisch chromsaures Blei und chromsaures Kali gebildet wird. *) Das neutrale chromsaure Blei enthält 1 At. Bleioryd 68,15 und 1 At. Chromsäure 51,85.

*) Nach Liebig und Wöhler löst sich das Chromgelb in bedeutender Menge in einer heißen concentrirten Auflösung von Alkali auf und krystallisirt daraus nach einigen Tagen als basisch chromsaures Bleioryd in rothgelben, aus feinen Blättchen bestehenden Krystallschüppchen. N. u. E.

Im Handel unterscheidet man mehrere Varietäten von chromsaurem Blei, die allmähliche Übergänge vom Zitronen- bis zum dunkelsten Draniengelb darbieten. Diese Produkte enthalten häufig auch schwefelsauren Kalk oder schwefelsaures Blei. *)

Man bereitet das chromsaure Blei, indem man essigsaures Blei durch chromsaures Kali zersetzt. Da letzteres Salz gewöhnlich schwefelsaures Kali enthält, so erklärt sich leicht, warum dem Chromgelb schwefelsaures Blei beigemengt ist. Der Gyps wird wahrscheinlich als feines Pulver gemengt und dann mit dem chromsauren Blei zusammengerieben, wie dieß beim Mergen des Bleiweißes mit Schwefelspath geschieht.

Unter dem Namen Kölnischgelb kommt eine Farbe im Handel vor, welche besteht aus:

chromsaurem Blei . . .	25
schwefelsaurem Blei . . .	15
schwefelsaurem Kalk . . .	60

Zur Bereitung des Chromgelbs muß man sehr verdünnte Auflösungen nehmen, denn außerdem würde man eine seidenartig krystallinische Verbindung erhalten, welche ein Doppelsalz zu seyn scheint; giebt man nachher Wasser hinzu, so erhält man zwar chromsaures Blei, allein es wird dann krümelich. Will man zitronengelbe Nuancen darstellen, so müssen neutrale Salze angewendet werden, so man thut

Diese verschiedenen chromsauren Salze werden gewöhnlich frischer von Farbe, wenn sie mit etwas Gyps gemengt werden; es ist also dieser Zusatz als nützlich zu erachten.

Das chromsaure Blei wird heut zu Tage häufig als Farbe angewendet, indem es eine sehr schöne und dauerhafte Farbe ist. Auch in den Rattunbdruckereien findet es Anwendung, *) denn es haftet gut auf dem Zeuge und leidet weder durch Wasser noch durch Seife; von den kohlensauren

einer Auflösung von chromsaurem Kali überlegt. Es erfolgt eine vollständige Doppelzerlegung und das Chromgelb fällt als schöne Farbe nieder.

Basisch chromsaures Bleioryd wird nach Wadams erhalten, wenn man 3 Ehl. neutrales chromsaures Blei mit Wasser und 2 Ehl. geschlämmten Bleioryd digerirt oder wenn salpetersaures Blei mit chromsaurem Kali gefällt wird. Dieses basische Salz enthält 81,06 Bleioryd und 18,94 Chromsäure. — Ein prächtig zinnoberrothes, basisch chromsaures Bleioryd erhält man nach Liebig und Wöhler auf trockenem Wege durch Schmelzung des neutralen chromsauren Bleiorydes mit Salpeter. Man schmelzt nämlich in einem Tiegel bei schwacher Glühhitze Salpeter und trägt nach und nach reines Chromgelb in kleinen Portionen hinein. Es entsteht jedesmal ein starkes Aufbrausen und die Masse wird schwarz, weil das Chromroth schwarz erscheint, so lange es heiß ist.

Man fährt nun mit dem Zuschütten von Chromgelb so lange fort, bis nur noch wenig Salpeter unzerlegt zurückbleibt, indem man stets darauf zu sehen hat, daß der Tiegel nur gelinde glühend erhalten wird, weil bei zu starker Hitze die Farbe nicht so schön und mehr bräunlich ausfällt. Nachher läßt man den Tiegel einige Minuten lang ruhig stehen, damit das schwere Chromroth sich zu Boden setze, und gießt die noch flüssige, aus chromsaurem Kali und Salpeter bestehende Salzmasse davon ab, die man nachher wieder zur Bereitung von Chromgelb benützen kann. Die Masse im Tiegel wird mit Wasser ausgewaschen und das sich abscheidende Chromroth getrocknet. Bei dieser Behandlung mit Wasser ist es wesentlich für die Schönheit der Farbe, daß man die Salzlösung nicht lange über dem rothen Pulver stehen lasse, weil dadurch die Farbe an Höhe verliert und mehr orangeroth wird. Das Pulver setzt sich übrigens wegen seiner Schwere und seines krystallinischen Zustandes jedesmal so schnell ab, daß diese Vorsicht durch rasch wiederholtes Ausgießen von frischem Wasser sehr leicht zu befolgen ist. Das so erhaltene Chromroth stellt ein prächtig zinnoberrothes Pulver dar und besteht aus lauter glänzenden Krystallpartikeln. Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß, sobald man es wohlfeiler als den Zinnober wird liefern können, es statt dessen als rothe Farbe gebraucht werden kann. (Voggenreiff's Manual Bd. 21 S. 560.)

*) Das Nähere über dessen Anwendung auf Seide, Leinen, Baumwolle findet sich in Dingler's polyt. Journal Bd. 27. S. 51. N. u. E.

Alkalien und von der Salzsäure aber wird dieses Gelb zerstört. *)

Das chromsaure Blei findet sich unter verschiedenen Varietäten in der Natur. Es ist die zuerst bekannt gewordene Chromminer und Bauquelin entdeckte bei der Analyse desselben das Chrom darin. Man fand es in Sibirien und nannte es rothen Bleispath oder Rothbleierz. Russische Maler wandten es schon lange an; jetzt aber wird es durch das künstlich bereitete ersetzt. Es kommt in schönen orangerothen Krystallen vor, die pulverisirt heller gelb erscheinen. Dieses Mineral ist das neutrale Salz.

3225. Unter dem Namen Bauquelin it kommt ein Doppelsalz von chromsaurem Blei und Kupfer in Sibirien vor. Es ist schwärzlich grün, ins Oliven- Zeisig Grüne und Gelbe sich ziehend; nach Berzelius enthält es

2 At. Bleioryd . . .	60.87
1 At. Kupferoryd . . .	10.80
3 At. Chromsäure . . .	28.33
	<hr/> 100.0

Molybdänsaures Bleioryd.

(Gelbbleierz. Molybdate de plomb.)

2226. Es ist ein Mineral, kann aber auch durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt werden. Als Mineral

es wiegt 55. In Salpetersäure ist es auflöslich, und in kohlensauren Alkalien wird es zerlegt. Es besteht aus 11. Bleioryd 60,86 und 1 At. Molybdänsäure 39,14. *)

Bleigummi.

2227. Es ist ein seltenes Mineral, das aus Thonerde und Bleioryd nebst etwas schweflichter Säure besteht. Wegen seiner Ähnlichkeit mit dem arabischen Gummi erhielt es dieses Namen. Nach Berzelius enthält es Bleioryd 40,14, Thonerde 37,0 und Wasser 18,8.

Analyse bleihaltiger Körper.

2228. Das Blei kann wegen seines charakteristischen Verhaltens sehr leicht von andern Metallen geschieden werden. Durch Schwefelwasserstoff und schwefelwasserstoffreiche Alkalien wird es als schwarzes Sulphurid vollständig fällt, ohne daß ein Uebermaaß der Letzteren den Niederschlag wieder auflöst. Die Schwefelsäure und schwefelsauren Salze lösen es weiß als schwefelsaures Blei. Das Zink fällt

*) Hier ist das antimonsaure Bleioryd einzuschalten, welches zur Bereitung des Neapelgelbs angewendet wird. Man erhält jenes Salz, indem man antimonsaures Kali mittelst salpetersaurem Blei fället. Es bildet sich auch beim Behandeln des Antimonbleis mit Salpetersäure. Der weiße Niederschlag wird durch Erhitzen unter Wasserverlust gelb; er ist unschmelzbar und wird auf Kohle vor dem Löthrohr unter schwacher Verpuffung zu Antimonblei reducirt. — Das Neapelgelb ist eine von den Malern sehr geschätzte Farbe, weil sie zugleich lebhaft, glänzend und satt ist. Man wendet sie nicht allein mit Oel an, sondern bedient sich derselben auch zur Färbung und Porzellanmalerei. Nach Passeri erhält man verschiedene Nuancen des Neapelgelbs aus folgenden Mischungen:

6 Pfd. Blei	4 Pfd. Antimon	und 1 Pfd. Weinslein	
3 " "	4 " "	" " 1 " "	und 6 Unzen Rochsalz
5 " "	4 " "	" " 7 Unzen Weinslein	
4 " "	2 " "	" " 6 " "	
1 1/2 " "	1 " "	" " 1 Pfd. Weinslein	und 1 Pfd. Rochsalz
3 1/2 " "	2 " "	" " 1 " "	

Die Metalle werden zuvor oxydirt, dann alles unter einander gemengt und geschmolzen. Auch sollen 12 Unzen Antimonorud, 8 Unzen Zinnasche, 4 Unzen Zinnoxid, dann 1 Pfd. Zinnasche, 1 Unze Salpeter und 1 Quanten Antimonium Diaphoreticum genau mit einander gemengt und in Tiegeln geschmolzen, gutes Neapelgelb geben. (Dingler's polyt. Journal Bd. 28, S. 226.) N. u. E.

es aus seinen Auflösungen als Metall in krystallinischen glänzenden Blättchen. Es bildet mit Chlor ein im Wasser fast und im Alkohol gänzlich unlösliches Chlorid; und endlich ist sein Dryd in Alkali auflöslich.

Man bestimmt das Blei gewöhnlich quantitativ als schwefelsaures Salz, oder als Metall, und letzteres Verfahren wird bei dem Probiren auf trockenem Wege angewendet.

Durch Schwefelwasserstoff läßt sich das Blei von den Metallen der drei ersten Abtheilungen scheiden. Blei mit Chrom oder vielmehr das chromsaure Bleioxyd, denn beide Metalle lassen sich leicht in dieses Salz verwandeln, kann auf eine sehr einfache Weise geschieden werden. Man kocht das Chromgelb mit concentrirter Salzsäure und dampft dann zur Trockne ab. Der Rückstand wird sodann mit schwachem Alkohol behandelt, der das Chlorchrom auflöst und das Chlорblei zurückläßt.

Vom Wolfram und Molybdän scheidet man das Blei, wenn die Verbindungen mit Salpetersäure behandelt werden. Das Blei löst sich auf, während die andern Metalle in Säuren verwandelt werden. Durch kohlensaure Alkalien kann dann die Scheidung aufs vollkommenste bewirkt werden; es bilden sich dann auflösliche wolframsaure und molybdänsaure Alkalien, während das Bleioxyd zurückbleibt. Man schmelzt das Gemenge im Platintiegel und behandelt die Masse dann mit Wasser, wodurch die Scheidung vollkommen erzielt wird.

Blei und Antimon lassen sich leicht scheiden. Man behandelt die Verbindung mit nicht allzu concentrirter Salpetersäure; dadurch wird das Antimon in antimonichte Säure und das Blei in salpetersaures Salz verwandelt. Gewöhnlich bildet sich aber hierbei zugleich antimonichtsaurer Blei. Man kann man beide Metalle durch Chlorgas scheiden, indem sich bildende Chlorantimon flüchtig ist und das Chlorblei zurückläßt. Sind die Metalle im geschwefelten Zustande, genügt diese Methode vollkommen. Auch kann man beide Metalle in Königswasser auflösen, durch Wasserzusaß aus Auflösung das Antimon als Drydchlorid fällen und die Verbindung durch schwefelwasserstoffsaure Alkalien, die man Übermaasse zufügt, vollenden.

Das sicherste und einfachste Mittel besteht darin, daß man die Legirung mit Salpetersäure behandelt; es bildet dann salpetersaures, antimonichtsaurer oder antimonisaurer Bleioryd. Das Letztere wird nun mit überschüssigem schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak wieder behandelt, wodurch beide Metalle in Sulphuride verwandelt und das Spießessigsulphurid auflöst, während das Schwefelblei ungelöst zurückbleibt.

Blei und Zinn scheidet man durch Salpetersäure, welche erstere in auflöselichen Bleisalpeter und letzteres in unlösliche Zinnsäure verwandelt. Man filtrirt und fällt dann die Auflösung durch schwefelsaures Natron. Um die Zinnreine auf ihre Reinheit zu prüfen, wird sie mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak übergossen, wodurch sie vollkommen aufgelöst werden muß. Blicke ein Rückstand, so ist dies Schwefelblei. Enthält die Legirung sehr viel Zinn, so kann man sie auch in Salzsäure auflösen. Diese fället das Blei größtentheils als Chlorid; was davon noch aufgeschwemmt bleibt, kann vom Zinn gleichfalls durch Schwefelwasserstoffammoniak vollkommen geschieden werden.

Das trockne Chlorgas eignet sich noch besonders gut zur Scheidung dieser Legirung. Man bringt 1 oder 2 Gramm von dieser in eine Glasröhre, deren Mitte kugelförmig ausgeblasen ist, erhitzt dieselbe über der Weingeistlampe und läßt nun trocknes Chlorgas darüber streichen.

Das sich bildende Chlorzinn sublimirt und reines Blei bleibt zurück.

Blei und Wismuth lassen sich trennen, wenn Legirung in Salpetersäure auflöst und die Auflösung durch Abdampfen concentrirt; wird diese hierauf mit Wasser verdünnt, so fällt das Wismuth größtentheils. Die Auflösung wird dann filtrirt und das Blei durch schwefelsaures Salz daraus niedergeschlagen; hierüber aber der Rest Wismuth auch nieder. Man behandelt Niederschlag nun mit Salpetersäure, die das Wismuth und etwas schwefelsaures Blei wieder auflöst. Diese Lösung wird aufs Neue abgedampft und mit Wasser allein die Scheidung wird auch dadurch noch nicht men bewirkt. *)

*) Nach August Stromeyer läßt sich Wismuth vom Blei am besten durch Kali oder Natron trennen. Die Auflösung beider Metalle in Salpetersäure wird mit überschüssiger Aetznatron versetzt und damit einige Zeit im Wasserbade stehen gelassen. Das Wismuthoxyd fällt anfangs als weißes saurefreies Pulver, wird aber, sein Wasser verlierend, während des Kochens gelblich. Es ist in dem Fällungsmittel durchaus nicht auf, während dagegen das Blei wieder davon aufgenommen wird. Hat man das Wismuthoxyd durch Waschen von der Auflösung geschieden, so wird diese mit Essigsäure bis zur sauren Reaction versetzt und daraus dann das Blei durch oxalige Ammonium gefällt. Diese Scheidung gelingt aber nur dann vollkommen, wenn Salzsäure in der Metallauflösung vorhanden ist, weil sich in der Oxal-Ammonium-Lösung ein weißes Chlorwismuth niederschlagen würde, welches vom Blei nicht getrennt werden kann.

Bleierze und Hüttenprodukte, die feuerbeständige Mineral-säuren enthalten, beschickt man außer mit obigem Fluss, auch noch mit $\frac{1}{4}$ Zr. Kalk auf den Zentner des zu untersuchenden Körpers.

Bleierze und Produkte, welche Stoffe enthalten, die durch bloßes Feuer zerförbar sind, wie z. B. Bleisilber, Bleisulfer etc. werden auf einem Scherben unter der Muffel abgebrannt und wie oben beschickt. Karren rath, von der durch Erfahrung ausgemittelten Quantität schwarzen Glases 1 bis $1\frac{1}{2}$ Schwerkern abzubringen, und statt dessen 20 bis 25 vom Gewicht der Erzprobe regulinisches Drahtseisen zuzusetzen, weil bei geringerer Menge schwarzen Glases das Alkali nicht reduziert werden und sich nicht mit dem Blei verbinden könnte.

Für den Hüttenmann sind die geschwefelten Bleierze, aus welchen größtentheils alles Blei gewonnen wird, die wichtigsten. Sie werden im Großen entweder durch Rösten (Röstseigerprozeß oder durch Zerlegung mit Eisen (die Niederschlags-Arbeit) zu Gute gemacht. Darnach giebt es auch zwei verschiedene Proben der geschwefelten Bleierze.

Die erste Bleiprobe zerfällt a) in das Rösten

b) in das Schmelzen der gerösteten Erze.

Das fein geriebene Erz (Bleislein) wird in einem mit Röthel sorgfältig ausgestrichenen Thonscherben unter der Muffel so lange geröstet, als sich noch Schwefelgeruch zeigt. Um allen Schwefel zu verflüchtigen, gießt man ein wenig Leinöl oder Talg am Ende des Röstprozeßes in den Scherben und brennt diese ab. Der Hitzgrad muß bei dem Rösten sehr niedrig gehalten werden, insbesondere wenn Arsenik vorhanden ist, um das Schmelzen der Masse zu verhindern. Gut geröstetes Erz darf weder Schwefel- noch Arsenikgeruch verbreiten und muß ein mattes erdiges Ansehen haben.

Das geröstete Erz wird sodann mit 3 Ehl. schwarzen Fluss und 1 Ehl. Borax beschickt, gut gemengt in die Probirtute gebracht, mit einer Kochsalzschicht bedeckt, der Tiegel mit einem lose aufliegenden Deckel versehen und in den Windofen gebracht. In den ersten 15 Minuten wird schwache Hitze gegeben, hiernach aber 25 Minuten lang vollkommene Schmelzhitze; so daß der ganze Prozeß 40 bis 45 Minuten währt. Man setzt 10 bis 12 Proben auf einmal ein. Die Tiegel läßt man langsam erkalten. Ist die Schlacke vollkommen glasartig und löst sich der Bleiregulus als ein einziges Korn von der dasselbe bedeckenden Schlacke, so ist die Probe gelungen. Das Korn wird gewogen. Ist der Bleiregulus, dem zinnweißen sich nähernd, metallisch glänzend, so war die Probe zu lange im Feuer. Hält der Bleiregulus Silber, so wird dieses besonders bestimmt. (s. beim Silber.) Enthalten die Erze Bleende und Arsenikfließ, so findet sich neben dem Bleikorn noch ein zweites auf demselben, es wird Spießkorn genannt, besteht aus Zink und Arsenik und ist viel spröder als der Bleiregulus.

Nach der zweiten Art die Schwefelbleierze zu probiren, werden diese ohne vorher geröstet zu seyn, sogleich mit 3 bis 4 Schwerkern schwarzen Glases, oder auch Pottasche (der schwarze Fluss ist vorzuziehen) im Rehlentiegel beschickt und wie oben behandelt. Man kann statt dieser Flussmittel auch 20

bis 25 Proj. vom Gewicht des Erzes reine blanke Eisendrahtspitzen etwas calcinirtem Borax vermischt anwenden und im Kohlentiegel heftigem Feuer schmelzen.

Kann man Bleiglanz durch Pochen und Waschen von den ihm mengten Erz- und Bergarten befreien, so berechnet sich auch sehr leicht der Gehalt des Blei's im Bleiglanz oder reinen Schwefelblei; denn 100 feilblei geben (S. 2208) 86,55 Blei und 13,45 Schwefel.

Capitel XIX.

Wismuth. Binäre Verbindungen und Salze
dieses Metalls.

Wismuth.

Arschblei. Markasit. Lat. Bismuthum. Marca-
sita. Franz. Bismuth.

2229. Das Wismuth, von den alten Chemikern **Stannum glaciale** genannt, war schon gegen das 15te Jahr-
hundert hin bekannt. Es kommt nicht häufig vor, ist aber
auch keines der kostbaren Metalle. Das reine Wismuth
ist röthlich weiß und besitzt keinen sonderlich starken Glanz.
Im ganz reinen Zustand ist es etwas dehnbar. In dünne
Barren gegossen läßt es sich wiederholt biegen, ohne zu
brechen, und verursacht dabei ein eigenes Geräusch. Spez.
Gew. = 9,85; bei vorsichtigem Hämmern läßt sich dieses
bis auf 9,88 bringen. Bei 247° schmilzt es und kann dann
auf brennbare Körper, wie z. B. auf Papier gegossen wer-
den, ohne diese zu verbrennen. Es ist flüchtig, läßt sich
aber nur sehr schwierig destilliren.

Das Wismuth kann unter allen Metallen am leicht-
testen in ausgezeichnet schönen Krystallen dargestellt werden.
Sobald es rein ist, krystallisirt es in scharf begrenzten, bunt
angelaufenen Würfeln. Zu dem Ende reinigt man das käuf-
liche Wismuth zuerst, indem man es schmelzt und Salpeter
darauf wirft und umrührt, bis kleine Proben anfangen bunt
gefärbt zu krystallisiren. So lange die Krystalle noch das
Ansehen des gewöhnlichen Wismuths haben, so enthält das
Metall noch so viel Arsenik, daß es dadurch gehindert wird
in großen Krystallen anzuschießen. Ist endlich das Wismuth
durch die Behandlung mit Arsenik hinlänglich gereinigt wor-

den, so gießt man es in einen warmen Scherben und läßt es dann an einem ruhigem Orte erkalten. Sobald nun eine feste Kruste sich auf der Oberfläche zu bilden anfängt, so durchsticht man diese und läßt das innen noch flüssige Metall herauslaufen. Man läßt nun das Metall vollends ruhig erkalten und löst dann diese Kruste vorsichtig ab. Der Boden und die Wände des Gefäßes finden sich nun mit schönen großen Wismuthkrystallen ausgekleidet, die gleich den Kochsalzkrystallen trichterförmig sind.

Man kennt bis jetzt nur eine Verbindung des Sauerstoffs mit diesem Metalle. *) In trockner Luft bleibt das Wismuth unverändert, in feuchter Atmosphäre dagegen verliert es seinen Glanz. In der Hitze oxydirt es schnell, raucht stark und brennt selbst mit Flamme. Das Wasser vermag es in keiner Temperatur zu zersetzen. Von der Schwefelsäure wird es nur schwierig angegriffen und bildet dann ein unlösliches Salz damit. Koncentrirte Salzsäure greift es etwas an und löst eine kleine Menge davon auf; dagegen löst es die Salpetersäure leicht auf und bildet damit ein saures Salz. Auch vom Salpeter und von chlorsauren Salzen wird es oxydirt und verbindet sich direkte mit Schwefel, Phosphor, Arsenik und Chlor. Mit anderen Metallen bildet es Legirungen und das Eisen macht es härter und spröder.

Das Wismuth kommt in mehreren Mineralien vor; man findet es gediegen als Schwefelwismuth, als Wismuth

Das künstliche Wismuth enthält Schwefel, Arsenik und Silber und ist deshalb spröder als das chemisch reine Metall. Chaudet reinigt es von diesen Beimengungen auf trockenem Wege. Man bringt es zu dem Ende auf eine Kasse unter die Muffel eines Kapellenofens; der Schwefel und das Arsenik verflüchtigen sich. Sobald das geschmolzene Metall nicht mehr raucht, so wird es auf eine andere Kasse gegossen und darauf die Kupellation beendet; es bleibt dann ein Silberkorn zurück. Die wismuthoxydhaltige Kapelle wird hierauf mit schwarzem Fluß reduziert und liefert nun fast reines Wismuth. Wiederholt man dieselbe Operation mit diesem Metall, so wird das noch darin befindliche Minimum von Silber vollends abgeschieden, und man erhält dann ganz reines Wismuth. Auf nassem Wege nigt man das Wismuth auf folgende Weise: das Metall wird in Salpetersäure aufgelöst und hinterläßt dann einen Rückstand von arseniksaurem Wismuth. Man gießt die Flüssigkeit ab und fället daraus das Silber durch Salzsäure. Es bleibt nun in der Auflösung Schwefel und Arsenik, die man durch überschüssig zugesetztes schwefelwasserstoffsaures Ammoniak abscheidet, welches nur das Wismuth allein fället. Das erhaltene reine Schwefelwismuth wird dann mit einem Gemenge von Kohle und kohlensaurem Natron imiegel geschmolzen und giebt so das reinste Wismuth.

Gewöhnlich schmelzt man nur das Wismuth mit etwas Salpeter und erhitzt bis zum Rothglühen. Arsenik und Schwefel säuern sich; ein Theil Wismuth oxydirt und das Silber bleibt nun mit dem Wismuth verbunden. Man löst nun das Metall in Salpetersäure auf, fället durch etwas Salzsäure das Silber und zerlegt endlich das salpetersaure Wismuth durch Wasser. Es fället basisch salpetersaures Wismuthoxyd nieder.

von Altenberg. Es ist unter den Wismutherzen das Einzige, was auf Wismuth benutzt wird. Meistens ist das Wismuth so mit Gang- und andern Erzen verunreinigt, daß diese Wismutherze selten mehr als 10 Pro. Wismuth geben. — Mit andern Metallen verbunden kommt das Wismuth im Tellurwismuth vor; es ist dieß ein seltenes, bis jetzt nur in Norwegen und Ungarn aufgefundenes Mineral, was nach Bergström gleich etwas Zelen enthält.

der, welches mit Kohle reducirt das reinste Bismuth liefert. *)

Bismuthoxyd.

(Lat. Bismuthum oxydatum. Franz. Oxide de bismuth.)

2230. a. Das Bismuthoxyd ist gelb, leicht schmelzbar und durchdringt im geschmolzenen Zustand sehr leicht die Kapellen aus Knochenasche und die irdenen Tiegel. In Wasser ist es unlöslich. Durch Kohle, Wasserstoff und mehrere Metalle ist es leicht reducirbar. Es wird ferner durch Chlor, aber nicht durch Jod zerlegt. Mit Wasser bildet dieses Oxyd ein weißes pulveriges Hydrat. **)

Es kommt das Bismuthoxyd auch im Mineralreiche vor und wird dann Bismuthocker genannt; dieser ist weiß, gelb oder röthlich, selten aber rein. Das Oxyd besteht aus

*) Das Bismuth findet nur eine sehr beschränkte technische Anwendung. Einige Legirungen desselben dienen zum Löthen und zu Abdrücken; man benutzt es zur Darstellung einer weißen Schminke. In der Medizin gebraucht man einige Salze, z. B. das basisch-salpetersaure und das kohlensaure Bismuth als wurmtreibende und krampfsänkende Mittel; auch gegen die Cholera wurde es empfohlen. Gereinigtes Bismuth hält Handel für geeigneter zum Feinbrennen des Silbers und zu Silberproben auf der Kapelle als das Blei, weil das Bismuth mehr Sauerstoff aufnimmt als das Blei und daher in geringerer Menge angewendet werden kann, weil das geschmolzene Bismuthoxyd leichtflüssig ist und leichter in die Kapelle dringt und weil die Operation geschwinder geht. Das Bismuth steht dagegen weit höher im Preise als

2 At. Bismuth	. . .	2660,75	oder	80,87
3 At. Sauerstoff	. . .	300,00	„	10,13
		2960,75		100,00

Bismuthüberoxyd.

Lat. Bismuthum hyperoxydatum. Franz. Peroxide de bismuth.)

2230. b. (Zusatz der Uebersetzer). Bucholz und Brandes bemerkten schon früher die Existenz eines Bismuthüberoxydes. August Stromeyer bestätigte, neuerlichst diese Entdeckung und unterwarf dieses Überoxyd einer sorgfältigen Prüfung. Er bereitet dasselbe, indem er reines durch Glühen des basisch salpetersauren Salzes bereitetes Bismuthoxyd mit einer Auflösung von chlorigsaurematron oder Kali (dargestellt durch Zersetzung von chlorigsauremalk mit basisch kohlensauren Alkalien) zum Sieden erhitzt, und in dieser Temperatur eine Zeit lang erhält. Das Bismuthoxyd färbt sichfangs schön braungelb, wird aber nach und nach dunkelschwarz. Man löst es nun vollständig auf und behandelt es in der Kälte mit reiner verdünnter Salpetersäure (1 Thl. concentrirte Säure und 9 Thl. Wasser), um das vielleicht noch beigemengte Dryd vollends auszuziehen. Man muß Säureüberschuß anwenden, um die Bildung von basischem Salz zu verhüten. Der Rückstand wohl ausgefüßt, ist reines Überoxyd.

Es ist ein schweres dunkelbraunes, dem Bleiüberoxyde ähnliches Alkal. Erhitzt liefert es Sauerstoff und gelbes Dryd. Mit Kohlenüber gemengt und erhitzt verglimmt es lebhaft; ebenso mit Zucker oder andern organischen Stoffen. Das Gemenge läßt sich durch eine glühende Kohle entzünden und brennt dann von selbst fort wie Zunder, wenn ein Rückstand von Metall und gelbem Dryd bleibt. Wasserstoff oxydirt das Überoxyd bei gelinder Hitze zu gelbem Dryd, erst aber in der Glühitze vollkommen zu Metall. Mit Schwefel gemengt und erst verwandelt es sich unter Entbindung von schweflichtsaurem Gas in schwefelbismuth.

Salzsäure löst es kalt unter Entwicklung von Chlor auf. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es schnell und entwickelt Sauerstoff. Ebenso wirkt Phosphorsäure; wäßrige schweflichte Säure verwandelt das Bismuthüberoxyd langsam in basisch schwefelsaures Dryd. Salpetersäure löst es in der Siedhize langsam unter Sauerstoffentbindung auf. Organische Säuren dagegen, wie Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Zitronensäure greifen es auch beim Sieden nicht an.

Dieses Überoxyd besteht aus:

Bismuth	. . .	85,54
Sauerstoff	. . .	14,46
		100,00

Schwefelwismuth. (Sulfure de bismuth.)

2231. Das Schwefelwismuth gleicht dem Schwefelantimon. Es ist grau, metallisch glänzend, spröde, leicht schmelzbar und zerlegt sich sowohl durch Rösten, als durch Einwirkung oxydirender Säuren. Es existirt auch ein anderes Schwefelwismuth von minderem Schwefelgehalt.

Man bereitet das Wismuthsulphurid direkte durch Zusaammenschmelzen von Schwefel und Wismuth, oder indem man den aus Wismuthauflösungen mittelst Fällung durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag erhitzt.

Das Schwefelwismuth findet sich auch als Mineral, welches dem künstlich bereiteten ähnlich ist. Spez. Gew. = 6,4. Selten ist es rein, sondern fast immer mit andern Sulphuriden gemengt, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

	Kupferwismutherg von Fürstenberg.	Adelerz von Beresof.
Wismuth	47,2	43,2
Blei	—	24,3
Kupfer	34,7	12,1
Nickel	—	1,6
Tellur	—	1,3
Schwefel	12,6	11,6
	94,5	94,1

Der Verlust rührt wahrscheinlich von der noch unvollkommenen Scheidungs-methode des Wismuths her. Das Schwefelwismuth besteht aus 2 At. Wismuth 81,51 und

torte ab, so erhält man Chlornismuth als Rückstand, hrend sich Salzsäure verflüchtigt. *)

Wismuthsalze.

2233. Die Wismuthoxydsalze sind nicht sehr beständig. Die meisten werden durch Wasser in saure und basische Salze zersetzt. Sie sind als Auflösungen ungefärbt. Durch die kochenden und kohlensaurer Alkalien werden sie weiß gefällt; ebenso durch phosphorsaure, arseniksaure und blausaure Alkalien. Der Schwefelwasserstoff schlägt sie weiß nieder. Das Wismuth wird metallisch durch Eisen, Zink, Kupfer und Zinn gefällt.

Die Wismuthsalze lassen sich leicht von den Salzen unterscheiden, welche die ihm ähnlichen Metalle bilden. Man erhält daraus das Oxyd ab, reducirt es mit Kohle und erhält es nun vom Blei seiner Sprödigkeit wegen unterscheidet und vom Antimon, weil es sich in Salpetersäure auflöst und von Schwefelwasserstoff schwarz gefällt wird. Vom Tellur unterscheidet es sich durch die gelbe Farbe des Oxydes, welches beim Erhitzen mit dem Löthrohre entsteht.

Schwefelsaures Wismuth. (Sulfate de bismuth.)

2234. Das schwefelsaure Wismuth erhält man durch Erhitzen des Metalls in concentrirter Schwefelsäure, wobei sich schweflichte Säure entwickelt und sogar oft Schwefel entweicht. Es ist ein weißes Pulver, welches sich in Schwefelsäure auflöst und daraus in Nadeln krystallisirt. Verdünnt man die Auflösung mit Wasser, so bildet sich ein unlösliches drittel basisches und ein auflösliches saures Salz. Das neutrale Salz kann getrocknet werden, ohne eine Zer-

*) Arsenikwismuth. Man erhält es beim Hindurchleiten von Arsenikwasserstoff durch Wismuthauflösungen. Diese Verbindung verliert durch die Deklination fast alles Arsenik. Schmelzt man Wismuth mit Arsenik zusammen, so nimmt es nur $\frac{1}{32}$ davon auf. — Natürliches Arsenikwismuth findet sich nach Kersten im sogenannten Wismuthfahlgitter von Schneeberg in Sachsen u. s. w.

setzung zu erleiden, erhitzt man es aber stärker, so zersetzt es sich vollständig.

Es besteht aus:

	das neutrale	das basische
Wismuthoxyd . . .	66,4	85,5
Schwefelsäure . . .	33,6	14,5
	100,0	100,0

Salpetersaures Wismuth. (Nitrate de bismuth.)

2255. Die Salpetersäure wirkt sehr kräftig auf das Wismuth. Ist das Metall gepulvert, so steigt die Temperatur bei dieser Reaction oft bis zum Glühen, wenn man concentrirte Säure anwendet. In verdünnter Säure löst sich das Metall leicht und ruhig auf. Beim Erkalten liefert die Auflösung säulenförmige leicht zerfließliche Krystalle.

Das krystallisirte Salz löst sich in wenig Wasser auf; bei größerem Wasserzusatz zerfällt es in ein lösliches saures und in ein unlösliches basisches Salz. Letzteres ist als Schminkeweiß, Perlweiß, Wismuthweiß (magisterium bismuthi) bekannt.

Die beiden Salze enthalten:

	das neutrale	das basische
Wismuthoxyd . . .	49,4	81,4
Salpetersäure . . .	33,7	13,9
Wasser	16,9	4,7

Phosphorsaures Bismuth. (Phosphate de bismuth.)

2236. Es bildet sich bei Einwirkung der Phosphorsäure auf Bismuthoxyd ein lösliches saures und ein unlösliches basisches Salz. Das letztere schmilzt beim Erhitzen zu einem trüben, milchigen Glas.

Das arseniksaure Bismuth ist minder schmelzbar als das phosphorsaure Salz.

Kohlensaures Bismuth wird durch Fällung des salpetersauren Salzes mittelst eines kohlensauren Alkali's erhalten. Es besteht aus 79,3 Bismuthoxyd und 20,7 Kohlensäure.

Kieselsaures Bismuth. (Silicate de bismuth.)

Das einfach kieselsaure Salz läßt sich leicht darstellen, ist aber noch nicht genauer untersucht worden. Sämmtliche Kieselsaure Bismuthoxyde sind leicht schmelzbar, und diese sowohl als das borsaure Bismuthsalz haben große Ähnlichkeit in ihrem Verhalten mit den entsprechenden Bleisalzen. Man kann sie auch statt dieser als Flußmittel bei Email und in der Porzellan- und Glasmalerei anwenden.

Das Bismuthoxyd verbindet sich leicht mit der Kieselerde in der Rothglut, weshalb das erstere auch die Thontiegel sehr leicht durchlöchert. Es verbindet sich das kieselsaure Bismuth auch leicht mit andern Silikaten und macht diese leichtflüssiger. Die kieselreichen Bismuthsilikate sind farblos, gelb aber, wenn sie einen Überschuß an Basis enthalten. Durch Kohle werden sie sehr leicht reducirt.

Bismuthlegirungen.

2237. Diese Legirungen sind leichtflüssig.

Das Bismuthkalium erhält man durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von 120 Bismuth, 60 verkohltem Weinstein und 1 Salpeter. Diese Stoffe werden vorher wohl unter einander gerieben und das Gemenge in einem verschmierten Ziegel geglüht. Die erhaltene Legirung zerfällt das Wasser und zerfällt an der Luft in Stücke. Das Ka-

lium oxydirt sich dann und entwickelt dabei so viel Wärme, daß die Legirung schmilzt.

Mit Zinn verbindet sich das Wismuth in allen Verhältnissen und macht es etwas härter.

Wismuth, Blei und Zinn bilden sehr leicht schmelzbare Metallgemische; das merkwürdigste davon ist das von D'Arcet oder Rose, welches schon im kochenden Wasser schmilzt. Man wendet diese Legirung zur Verfertigung leicht schmelzbarer Platten an, welche der Sicherheit wegen in die Dampfkessel eingesetzt werden. Die Schmelzbarkeit dieser Legirungen ändert sich nach dem Mengenverhältniß der Metalle; das Gemisch von 1 Blei, 1 Zinn und 2 Wismuth schmilzt schon bei 93° C. Döbereiner hat die Bemerkung gemacht, daß die Temperatur herabsinke, wenn man die Legirung von Blei und Zinn mit dem Wismuth mische. (744).

Ermann hat die aus 2 Wismuth, 1 Blei und 1 Zinn bestehende Legirung einer Reihe von sehr interessanten Versuchen unterworfen, um das Gesetz, nach welchem deren Ausdehnung erfolgt, zu bestimmen, und hat dabei sonderbare Erscheinungen beobachtet.

Erwärmt man die auf 0° abgekühlte Legirung bis auf 35° R., so ist die allmähliche Ausdehnung ganz regelmäßig. Erhitzt man von 80° auf 160°, so findet dieselbe regelmäßige Ausdehnung Statt, so daß wenn man also die Ausdehnung zwischen diesen Wärmegraden untersucht, man

folgen hier einige der von Ermann gefundenen Zahlen. Die Temperaturen sind nach Reaumur's Thermometer bestimmt, so wie dieß auch bei den obigen der Fall ist.

Temperatur der Legirung.	Volum derselben.
0	100000
10	100192
20	100443
30	100803
35	100830 Maximum
40	100679
44,4	100000
60	99480
56	99130 Minimum
50	99389
65	99478
70	99940
75	100830 Schmelzpunkt
80	101792
100	102217
120	102599
140	103072
160	103495

Diese Resultate lassen sich auf eine sehr einfache Weise bestätigen. Füllt man nämlich eine Thermometerkugel mit der flüssigen Legirung, so läßt sich diese ohne zu zerspringen bis gegen 35° abkühlen; ist dieser Punkt aber wirklich erreicht, so zerspringt sie, weil nun das Maximum des Volums eintritt. *)

*) Tabelle

über die Temperaturen, bei welchen verschiedene Legirungen von Wismuth, Zinn und Blei schmelzen.
(Nach Parkes aus Schubarth.)

Gewichttheile.			Schmilzt bei Graden, Fahrenheit.	Gewichttheile.			Schmilzt bei Graden, Fahrenheit.
Wismuth.	Blei.	Zinn.		Wismuth.	Blei.	Zinn.	
8	5	3	202	8	18	24	312
8	6	3	208	8	20	24	310
8	8	3	216	8	22	24	308
8	8	4	236	8	24	24	310

Gewichtstheile.			Schmilzt bei Graden, Fahrenheit.	Gewichtstheile.			Schmilzt bei Graden, Fahrenheit.
Wismuth.	Blei.	Zinn.		Wismuth.	Blei.	Zinn.	
8	8	6	243	8	26	24	320
8	8	8	254	8	28	24	330
8	10	8	266	8	30	24	342
8	12	8	270	8	32	24	352
8	16	8	300	8	32	26	348
8	16	10	304	8	32	28	332
8	16	12	294	8	32	30	328
8	16	14	290	8	32	32	320
8	16	16	292	8	32	34	318
8	16	18	298	8	32	36	320
8	16	20	304	8	32	38	322
8	16	22	312	8	32	40	324
8	16	24	316				

Blei und Wismuth verbinden sich in allen Verhältnissen, und ist bei Wismuth nicht vorwaltend, so sind die Legierungen zäher als reines Blei. Legierungen von Wismuth, Zinn und Blei werden auch als Schnellloth für Klempner gebraucht, dann zur Anfertigung von Metallbädern um Stahlinstrumente anzulassen. Auch Stifte werden daraus gegossen, die auf Papier schreiben, welches zuvor mit gebranntem Hirschhorn oder Knochenasche eingerieben worden. Man gebraucht ferner ein leichtflüssiges Metall zum Abdrücken (Glichiren) von Stempeln, um Stereotypen darzustellen, zu Druckformen für Kattundrucker, zu Formen für Seifenfabrikanten, zur Anfertigung feiner Seife mit Verzierungen. Es läßt sich diese Legierung sogar in Hölzern

Analyse wismuthhaltiger Körper.

2238. Das Wismuth läßt sich von vielen andern Metallen durch die schwefelwasserstoffsauren Alkalien scheiden. In den edlen Metallen scheidet man es durch Kupellation. Wenn es von Kupfer und Blei getrennt werden, so fällt man es durch Kupfer. Man kann es als Metall, als Oxyd, als basisch schwefelsaures und basisch salpetersaures Salz quantitativ bestimmen und gewöhnlich zieht man die beiden letzten Methoden vor. *)

Probiren der Wismutherze.

- 1) Um durch Probiren den Gehalt der Erze an regulinischem Wismuth zu erfahren, unterwirft man die Erze am zweckmäßigsten einer Aufweigerarbeit. Das gröblich zerstoßene Erz wird in einen mit durchlöcherter Boden versehenen Tiegel gebracht, der Tiegel lutirt und in einem zweiten so eingelassen, daß er noch aus denselben etwas hervorragt. Es wird nun dem obern Tiegel Rothglühhitze gegeben, der untere aber kühl gehalten. Das Wismuth tropfelt dann in den untern Tiegel.

Kommt es darauf an, den Wismuthgehalt genauer anzumitteln, so wird das Erz in Salpetersäure aufgelöst, der unlösliche Rückstand durch Filtriren gesondert und die erhaltene Auflösung mit vielem Wasser versetzt. Nach Klaproth geben 121,25 dieses Niederschlags 100 Wismuth. H. u. G.

hen. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich nur in feuchter Luft, allein diese Oxydation erfolgt nur schwierig und ist unvollständig. Nur durch anhaltendes Schütteln, wenn man z. B. ein zum vierten Theile mit diesem Metalle angefülltes Glas an den Flügel einer Windmühle oder an das Sägestell einer Sägemühle befestigt, bildet sich nach langer Zeit erst etwas Drydul. An der Luft erhitzt, oxydirt es sich langsam und bildet Dryd. Das Wasser wird vom Quecksilber nicht zersezt.

Die oxydirenden Säuren verwandeln es besonders mit Hilfe der Wärme leicht in Dryd. Die verdünnte Salpetersäure bildet damit salpetersaures Drydul, ist aber die Säure konzentriert, so entsteht ein Drydsalz. Verdünnte Schwefelsäure zeigt darauf keine Einwirkung, konzentrierte aber bildet damit, unter Entwicklung von schweflichter Säure, schwefelsaures Dryd.

Das Quecksilber zertheilt sich sehr fein oder wird getödet, wenn man es längere Zeit mit gewissen Körpern zusammenreibt. Die Fette z. B. gehören hierher und darauf beruht die Bereitung der Merkurialsalbe, die als ein mit fein zertheiltem Quecksilber gemengtes Fett zu betrachten ist. Man kann auf diese Weise das Metall so fein zertheilen, daß die einzelnen Kügelchen nur noch mit der Lupe zu erkennen sind.

Das käufliche Quecksilber enthält gewöhnlich Wismuth, Blei und Zinn. Seine Reinheit läßt sich durch folgenden mechanischen Versuch erkennen: Man gießt es auf eine Tafel und beobachtet, ob es sich in kleine runde Tropfen zertheilt, ist dieß aber nicht der Fall, sondern diese Tröpfchen verlängern sich und bilden einen Schwanz, so deutet dieß auf dessen unreine Beschaffenheit hin. Um den Gehalt an fremden Metallen im unreinen Quecksilber zu bestimmen, destillirt man ein abgewogenes Quantum und erhitzt gegen Ende der Arbeit sehr stark, um die Amalgame zu zersetzen. Allein bei seiner Verflüchtigung reißt das Quecksilber oft etwas Wismuth und Blei mit fort. Will man daher in dieser Beziehung einen ganz genauen Versuch anstellen, so verwandelt man das fragliche Metall zuerst in ein salpeter-

saures Salz und kalzinirt dieses. Nun geht nur das reine Quecksilber über und Wismuth, oder Bleioryd bleibt zurück.

Man findet das Quecksilber nur an wenig Punkten der Erde; die bekanntesten sind Idria, Almaden, Peru, Chili, Indien, China und Rheinbaiern.

Die Quecksilberminern sind nur wenige Arten. Es kommt theils gediegen, theils als Silberamalgam, dann als Zinnober oder Schwefelquecksilber, als Quecksilberhorners, oder Chlorquecksilber und als Selenquecksilber vor. Man findet es im ziemlich alten an die Kohlenformation grenzenden Gebirge. Als gediegenes Quecksilber findet man es in Tropfen vertheilt fast in allen Zinnoberbergwerken; es ist dann entweder rein oder mit Silber amalgamirt. Durch die Destillation wird es auf einen Silbergehalt untersucht. *)

Quecksilberoxydul.

(Schwarzes Quecksilberoryd. Lat. *Hydrryrum oxydulatum*. *Mercurius cinereus Moscati*. Franz. *Protoxide de mercure*.)

2240. Die beiden Dryde des Quecksilbers werden leicht und schnell durch Rothglühhiße in Sauerstoff und Queck-

*) Das Quecksilber gehört zu den sparsam in der Erdrinde vertheilten Metallen und kommt in Europa größtentheils auf Gängen im Sandstein, der sich dem

ber zerlegt. Kohle, Schwefel, Wasserstoff und mehrere Metalle bewirken dasselbe. Das Drydul ist besonders merkwürdig wegen seiner Unbeständigkeit. Es ist ein schwarzes Pulver von widrigem Geschmack, obgleich es im Wasser unlöslich ist. Selbst in dunkeln Räumen zerfällt es sich in Oxyd und metallisches Quecksilber; schneller aber erfolgt die Zersetzung im Lichte. Man bereitet es durch anhaltendes Schütteln des Quecksilbers mit etwas Wasser und viel Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Dieses Präparat erhielt den Namen Aethiops per se. Man kann es auch durch Fällung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mittelst Alkali bereiten, oder wenn man sehr fein geriebenes Quecksilberchlorür mit Alkali behandelt.

Das Quecksilberoxydul bildet viele bestimmt charakterisirte Salze, allein sobald man es von den Säuren zu trennen sucht, so verwandelt es sich in metallisches Quecksilber und Oxyd. Es ist dieß z. B. der Fall, wenn man Kali in eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gießt, denn ein Niederschlag erkennt man leicht mit der Lupe Quecksilberzettelchen. Behandelt man den Niederschlag mit Salzsäure, erhält man Quecksilberchlorür und Chlorid in wandelbarem Verhältniß mit einander gemengt. Die Bildung des ersteren ist aus der Reaction des fein zertheilten Quecksilbers auf das entstehende Chlorid erklärlich. Man hat zwar bisher das Quecksilberoxydul stets als ein sehr unbeständiges Dryd angesehen, allein man glaubte bisher doch immer noch an die Möglichkeit, es aus seinen Verbindungen zu trennen, bis endlich Guibourt seine Versuche bekannt machte. Es ist dieß auch leicht begreiflich, denn der durch Kali erhaltene Niederschlag besitzt alle Eigenschaften des Dryduls; die äußerst feine Zertheilung des Quecksilbers, welches als Metall dar-

und sind für den thierischen Körper die stärksten Gifte. Vor Quecksilberdämpfen haben sich diejenigen sehr zu hüten, welche in ihren Gewerben Quecksilber anwenden; alle Operationen, wobei sich diese Dämpfe bilden, sollten unter gut ziehenden Essen vorgenommen werden. Die Quecksilberdämpfe schwächen die Muskelthätigkeit außerordentlich, indem die Menschen ein eigenthümliches Zittern bekommen, dem nicht wieder abgeholfen werden kann. H. u. G.

Mit den fixen Alkalkalien geht es keine Verbindungen ein, wohl aber mit Ammoniak. Es verbindet sich mit dem Chlorid und Cyanid des Quecksilbers.

Ist dieses Oxyd längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, so zerfällt es sich zum Theil.

Wenn gleich nur Spuren von Quecksilberoxyd im Wasser auflöslich sind, so färbt doch diese Auflösung den Weizen syrup grün, und wird durch Schwefelwasserstoff braun gefärbt; durch Ammoniak wird diese schwache Auflösung geräut, indem sich damit eine Verbindung bildet, die minder löslich ist als das Oxyd. Der Luft ausgesetzt bedeckt sich diese Lösung mit einem glänzenden Häutchen metallischen Quecksilbers.

Das Quecksilberoxyd enthält:

1 At. Quecksilber . .	1265,8	92,68
1 At. Sauerstoff . .	100,0	7,32
	<hr/> 1365,8	<hr/> 100,00

Es verbindet sich mit Wasser und bildet ein gelbes Hydrat, welches leicht sein Wasser wieder abgibt. Man erhält dieses, wenn man ein fixes Alkali in eine Auflösung von Quecksilberoxyd gießt.

Ehedem erhielt man das Quecksilberoxyd, indem man das Metall in einem Glaskolben mit flachem Boden, welcher sich an der Seite eine Öffnung hatte, einer starken Hitze aussetzte. Da dieses Verfahren aber viel Zeit erfordert, so hat man es heut zu Tage ganz aufgegeben. Das so bereitete Oxyd war dunkelroth und in kleinen Nadeln krystallisirt. Unterscheidet sich dem äußern Ansehen nach wesentlich von dem auf folgende Weise bereiteten, und wurde sonst Mercuris praecipitatus per se genannt.

In neuerer Zeit bereitet man das Quecksilberoxyd, indem man das salpetersaure Quecksilberoxyd mittelst gehöriger Erhitzung zerlegt. Arbeitet man im Großen, so nimmt man 25 Kilogr. Quecksilber und 35 Kilogr. Salpetersäure und thut sie in einen Kolben mit flachem Boden. Die erste Auflösung wird bei gelinder Wärme abgeraucht und man allmählig die Hitze verstärkt, bis keine Untersalpeter-

Quecksilberchlorür.

(Salzsaures Quecksilberoxydul. Lat. Hydrargyrum chloratum, Hydrargyrum oxydulatum muriaticum, Hydrargyrum muriaticum mite, Mercurius dulcis, Calomel, Panacea mercurialis. Franz. Protochlorure de Mercure.)

2240. Das Quecksilberchlorür ist gelblich weiß, und wird durch Einwirkung des Lichtes grau, indem es sich in Chlorid und metallisches Quecksilber verwandelt. Im Wasser ist es sehr wenig löslich, denn 1 Thl. desselben erfordert 12000 Thl. kochenden Wassers um sich aufzulösen. Durch concentrirte Salzsäure wird es zersezt und in Quecksilber und Chlorid verwandelt; schwache Salzsäure wirkt dagegen wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Chlorür ein. Die Auflösungen der salzsauren Alkalien und des Salmiaks verwandeln es beim Kochen gleichfalls in Quecksilber und Quecksilberchlorid. In heißer Salzsäure ist es sehr löslich; es bildet sich dann salpetersaures Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid.

Dieses Chlorür sublimirt und schmilzt minder leicht als das Chlorid und krystallisirt wie dieses während der Verdichtung. Beide Quecksilberchloride werden durch ein Menge von Metallen, sowie durch Selen, Phosphor und Schwefel leicht reducirt.

Man wendet das Chlorür vielfältig und mit vielem Erfolge in der Medizin an. In seinem Verhalten gegen den thierischen Organismus unterscheidet es sich wesentlich vom Chlorid, welches ein äußerst heftiges Gift ist; wahrscheinlich rührt es von seiner Unlöslichkeit her, daß es in ziemlich beträchtlichen Gaben ohne Nachtheil gereicht werden kann. Seiner medizinischen Wirksamkeit verdankt es eine Menge Namen, welche man ihm früher gab. Außer den

Das Quecksilberoxyd kommt im Quecksilberbranderg mit bituminösem Schiefer von grauer ins schwärzliche sich ziehender Farbe in Idria vor. Es verbrennt unter Verdünnung eines bituminösen Geruches ohne Anzeichen eines Schwefelgehaltes. N. u. E.

oben bereits angeführten gebräuchlicheren führt es noch die Benennungen: aquila alba, aquila mitigata, aquila coelestis, aquila mercurii, draco mitigatus, mercurius loticus, mercurius calomelanicus, manna coelestis, manna metallorum, manna mercurii etc.

Man findet das Quecksilberchlorür als Quecksilberherz in der Natur, jedoch selten. Es ist krystallisirt, durchsichtig oder durchscheinend und enthält nach Laproth auch etwas Schwefelsäure. Das reine Quecksilber besteht aus 1 Mt. Quecksilberchlorür = 1265,8 und 1 Mt. Chlor = 221,8 oder in 100 Thl. 85,1 Q. und 14,9 Ch.

Man bereitet es, indem man 13 Thl. Quecksilber mit 17 Thl. Quecksilbersublimat zusammenreibt, wobei man das Gemenge befeuchten muß, um die giftigen Wirkung des Staubes zu vermeiden. Sobald das Quecksilber vollkommen getödtet ist, bringt man das Gemenge in einen Kolben und schreitet dann zur Sublimation.

Das gegenwärtig allgemein übliche Verfahren ist ökonomischer. Es gründet sich auf die Wechselzersehung des schwefelsauren Quecksilberoxyduls durch Kochsalz; es erzeugt sich, wenn man das Gemenge in einem Sublimirgefäß erhitzt, schwefelsaures Natron und Quecksilberchlorür. Die Operation ist ungefähr dieselbe, wie bei der Darstellung des Quecksilbersublimats.

Man kann das Chlorür auch auf nassem Wege durch

Ich Henry dem Sohne (Buchner's Repertorium Bd. 15. 115) besteht dieses Verfahren darin, daß man das Chlorür verflüchtigt und die Dämpfe im Augenblick ihrer Verdichtung in viel Wasserdampf leitet, wodurch sie sehr fein zertheilt werden. Man bringt zu dem Ende das Chlorür in eine Glasretorte und setzt diese mit einem dreifach bulbirten Ballon in Verbindung. Die eine Tubulirung kommunizirt mit einem kleinen Dampffessel und die andere führt man in ein daneben stehendes Gefäß mit kaltem Wasser. Ist der Apparat aufgestellt und gut lutirt, so erhitzt man das Wasser und treibt Wasserdämpfe in den Ballon; ist dieser mit Dämpfen angefüllt, so erhitzt man die Retorte, um das Chlorür zu verflüchtigen, und sorgt dafür, daß sich dessen Dämpfe unterwegs nicht im Halse der Retorte verdichten können, weshalb man diesen mit brennenden Kohlen umgeben muß. Die Chlorürdämpfe gelangen so in den mit Wasserdämpfen angefüllten Ballon und verdichten sich selbst zum feinsten, unfehlbaren Pulver. Dieses Verfahren ist äußerst vortheilhaft, denn außer seinem fein zertheilten Stand empfiehlt es sich noch besonders zum medizinischen Gebrauch. Sublimirt man nämlich sehr reinen Kalomel, so det sich stets etwas Aësublimat, den man durch Ausfüßen mit Wasser oder Alkohol wegschaffen muß. Nun aber leuchtet ein, daß der in Wasserdampf hineingeleitete Mercurius levis ganz frei von Aësublimat ist. *)

*) Nach Trautwein (f. a. a. D.) bereitet man das Quecksilberchlorür auf folgende Art. Aus 48 Quecksilber und 54 concentrirter englischer Schwefelsäure wird zuerst in Retorten schwefelsaures Quecksilberoxyd dargestellt. Das erhaltene Quantum reibt man nun mit 28 Ehl. Quecksilber und 33 Ehl. trocknem Rochsalz zusammen und unterwirft dieses Gemenge der Sublimation in einer eisernen Marmitte, auf welche eine porzellanene, in der Mitte durchbohrte Schale gestützt und aufsteht. Auf diese Schale stützt man eine am Boden durchlöcherle, etwas hohe irdene Büchse, durch welche ein Draht in die Öffnung der Schale gebracht werden kann, um bisweilen die Öffnung, die sich leicht verstopft, wieder herstellen zu können. Das Sublimat legt sich in der Wölbung der Schale an und nur wenig geht davon durch die Öffnung in die irdene Büchse. Man erspart auf diese Weise gläserne Sublimirgefäße und auch Brennmaterial. — Ein anderes fabrikmäßiges Verfahren, welches ein sehr schönes Präparat liefert, besteht darin, daß man ein unter Befechten durch Zusammenreiben gefertigtes Gemenge von 10 Ehl. Aësublimat und 7 Ehl. Quecksilber nicht sogleich sublimirt, sondern vorerst in schadhast gewor-

Quecksilberchlorid.

(Salzsaures Quecksilberoxyd, ägender Quecksilbersublimat. Lat. Hydrargyrum perchloratum. Hydrargyrum oxydatum muriaticum. Hydrargyrum muriaticum corrosivum. Mercurius sublimatus corrosivus. Franz. Deutchlorure de mercure. Sublimé corrosif.)

2243. Das Quecksilberchlorid ist glänzend weiß und krystallisirt in dreiseitigen abgeplatteten Säulen. Bei nicht sehr hoher Temperatur schmilzt es; es ist flüchtig und die sich verdichtenden Dämpfe krystallisiren in Nadeln. Es löst sich in 16 Thl. kalten und 3 Thl. warmen Wassers auf, und

denen Glasgeräthschaften, etwa in Retorten ohne Hälse im Sandbade so weit erhitzt, daß die graue Masse, ohne zu sublimiren, vollkommen in gelblich weißes Pulver sich verwandelt und bloß sehr wenig überschüssiges Quecksilber mit etwas Hygrobilum in dem obern Theil des Gefäßes sich ansammelt. Die Retorten werden dann zerbrochen, die graue sublimirte Masse von den gelblich weißen Kuchen vorsichtig getrennt und die letzteren zerrieben, sehr fein in Kolben locker eingefüllt und der Sublimation unterworfen. Diese wird in gewöhnlichen Sandkapellen verrichtet. Die Kolben, deren seitwärts in die Höhe gerichtete Mündungen mit Kreidestöpfeln leicht bedeckt sind, werden nur zum vierten Theil angefüllt, aber etwas über die Hälfte des Raumes mit Sand umschüttet. Zur Sublimation ist ein heftiger Hitzgrad erforderlich, wobei man nicht außer Acht lassen darf, die sogenannten Rührkerzen

krystallisiert daraus beim Wiedererkalten. Die Krystalle enthalten kein Wasser. Im Alkohol ist es noch löslicher, denn in 7 Thl. desselben lösen sich 3 Thl. Ätzsublimat bei gewöhnlicher Temperatur und 6 Thl. in der Siedhitze auf. Auch der Schwefeläther löst dieses Chlorid leicht auf und entzieht es selbst wässrigen Auflösungen. Die Säuren vermehren seine Löslichkeit im Wasser, ohne daß es dabei verändert würde. Die Salzsäure bildet damit ein chlornasserstoffsaures Chlorid. Leitet man überschüssigen Schwefelwasserstoff in eine Chloridauflösung, so bildet sich Schwefelquecksilber; ist dagegen kein Überschuss dieses Gases vorhanden, so bildet sich weißes Chlorschwefelquecksilber. Fire Alkalkalien fallen aus den Chloridauflösungen Drydhydrat, wenn sie im Ueberschusse angewendet werden, ist aber kein Überschuss vorhanden, so fällt ein Drydchlorid nieder. Ammoniak bildet einen graulich weißen Niederschlag von Ammoniakchlorid, der in überschüssigen Ammoniak wieder auflöslich ist. Die Zinn- und Zinnsulfate zerlegen den Ätzsublimat und fällen metallisches Quecksilber.

Fast alle organischen Substanzen verwandeln den Ätzsublimat nach und nach in Quecksilberchlorür. Man darf deshalb Arzneimittel, welche nebst Ätzsublimat auch organische Körper enthält, nie lange vor dem Gebrauche bereiten. Durch die Gegenwart von Chloralkalimetallen wird diese Reaction vermieden, denn es bilden sich dann Doppelchloride, welche den Ätzsublimat beständiger machen.

Der Ätzsublimat ist, wie schon sein Name andeutet, ein sehr heftiges Gift. Schon in Gaben von einigen Granen kann es den Tod unter den fürchterlichsten Schmerzen herbeiführen. Orfila zeigte, daß das mit Wasser eingekochte Eiweiß das wirksamste Gegengift ist. Es muß aber so schnell als möglich gegeben werden, wobei man zugleich Erbrechen bewirken und den Stuhlgang durch Klystiren befördern muß.

Der Ätzsublimat besteht aus 1 At. Quecksilber 1265,8 und 2 At. Chlor 442,6 oder in 100 Thl. aus 74,04 Q. und 25,96 Cl.

Man bereitet ihn indem man Kochsalz und schwefelsaures Quecksilberoryd zusammen erhitzt. Es bildet sich durch den Wechselwirkung beider schwefelsaures Natron und Quecksilberchlorid, welches Letztere durch Sublimation vom Ersteren geschieden wird. Die Operation gelingt vollkommen, wenn man reines Drydsalz anwendet, das nicht durch schwefelsaures Drydul verunreinigt ist. Bei der fabrikmässigen Bereitung des Aetzsublimats muß man jedoch einige Vorsichtsmaassregeln anwenden; die Robiquet sehr genau beschrieben hat.

Um schwefelsaures Quecksilberoryd darzustellen, bringt man fünf Theile Quecksilber und sechs Theile Schwefelsäure in einen gußeisernen Kessel; man feuert dann langsam und nun zersetzt sich ein Theil der Säure unter Entbindung von schweflichter Säure um das Quecksilber zu oxydiren, der andere verbindet sich mit dem erzeugten Dryde zu schwefelsaurem Salze, welches als eine dicke Masse zurückbleibt. Die schweflichte Säure erzeugt sich in solcher Masse, daß man den Kessel mit einem Deckel verschließen muß, welcher oben mit einer Oeffnung versehen ist, aus der das Gas mittelst einer Röhre in den Schornstein abgeleitet wird.

Da das so bereitete Salz nur Quecksilberoryd enthalten darf, so muß man es so lange erhizen, bis keine schweflichte Säure sich mehr entbindet. Anfangs bildet sich zwar nur schwefelsaures Drydulsalz, dieß vermandelt sich aber nachher

6 Tage lang stehen, damit die Stoffe einwirken auf
einander einwirken können. Nach Ablauf dieser Zeit macht
man Feuer unter den Kessel und trocknet nun die Masse bei
starker Hitze aus, wobei man sich gegen Ende der Arbeit
den Dämpfen hüten muß.

Man bringt nun das Gemenge in gläserne Kolben mit
bleibendem Boden und stellt diese auf ein Sandbad so, daß nur
der Hals zum Theil aus dem Sande hervorragt. Der Ofen
gewöhnlich die Form eines länglichen Vierecks, und kann
bis zu hundert Kolben aufnehmen; das Sandbad wird
halb durch mehrere Feuerherde geheizt, welche symmetrisch
an den längeren Seiten des Ofens angebracht sind; die
Herde haben kleine Schürflöcher und sind mit fußlangen
Eisenstäben versehen. Man brennt klein gespaltenes langes
Holz, welches nur mit dem einen Ende auf dem Rost liegt.
Man kann deshalb die Schürflöcher nicht mit Thürchen ver-
schließen, weil die langen Holzstäbe herausragen. Die Luft
kann also freien Zutritt, und das Holz brennt langsam, so
daß dadurch eine weit gelindere und gleichmäßigere Tempe-
ratur erzeugt wird, als wenn der Zug stärker wäre. Das
Verfahren hat noch weniger Schwierigkeiten, wenn man Torf
brennen kann. Erlaubt es die Verhältnisse nicht, diese Ofen
unter einem lästigen Schoppen zu erbauen, so müssen sie we-
nigstens unter einem gut ziehenden Rauchfang oder Schlot-
system errichtet werden. Man thut wohl, wenn man das
Sandbad durch eine nach oben pyramidal zulaufende und
in ein Rohr sich endigende Bretterwand einschließt, um noch
mehr von den giftigen Dämpfen belästigt zu werden.

Das Schwierigste bei dieser Operation, so wie über-
haupt bei allen Sublimationen, ist die Regulirung des Feuers,
da man muß schon ziemlich erfahren darin seyn, wenn alles
gelingen soll. Sehr wesentlich ist es, das Feuer nur allmäh-
lich zu verstärken; man achtet dabei auf die Zeit, denn bei
stark geleitetem Feuer läßt sich die Stundenzahl bestimmen,
welche zur Sublimation erforderlich ist und zu welcher Zeit
man die Hitze steigern muß; im entgegengesetzten Fall aber
ist sich beinahe gar keine Regel angeben.

2243. Chlormwasserstoffsäures Chlorquecksilber. (Hydrochlorate de Chlorure de Mercure). Die Salzsäure vereinigt sich mit dem Quecksilbersublimat und erzeugt damit mehrere Verbindungen. Sie löst schon in der Kälte eine beträchtliche Menge davon auf und krystallisirt merkwürdiger Weise in wenigen Augenblicken in nabelförmigen Massen. Das Wasser zersetzt diese Verbindung zum Theil und macht das Quecksilbersublimat wieder frei. Setzt man die krystallisirte Masse unter eine Glocke mit Aetzkalk zugleich, so kann man

Pharmacopoe v. S. u. Naab S. 273) in Retorten ganz locker, so daß ein Drittel ihres inneren Raumes leer bleibt, setzt diese in Kapellen und umschüttet sie, so weit sie angefüllt sind, mit Sand. Nun wird anfänglich schwaches, später aber etwas stärkeres Feuer gegeben, womit man bis gegen Ende der Arbeit, die in Fabriken 48 Stunden dauert, anhält. Der Quecksilbersublimat legt sich anfänglich als lockere Masse am obern Theil des Sublimirgefäßes an, wird aber nach und nach, wenn der Feuergrad gehörig getroffen, was viel Übung verlangt, fest und krystallinisch. Der Feuergrad muß so geleitet werden, daß der Sublimat beinahe zum Schmelzen kommt, doch aber nicht fließt. Von einer gleichförmigen Leitung des Feuers, von dem erforderlichen Grade der Trockne des Gemenges aus Quecksilbervitriol und Kochsalz, dann von dem Umstand, daß dieses Gemenge nur ganz locker, nicht zusammengedrückt in die Retorten zu liegen komme, hängt die quantitative Ausbeute an Sublimat und das Gelingen des Processes ab. Bei zu starkem und raschem Feuer schmilzt das sublimirte Quecksilberchlorid in den Rückstand zurück, welches zusammenbackt, und ist dann mit aller Mühe nicht wieder in die Höhe zu bringen. Das nämliche Zusammensintern des Gemenges kann durch starkes Rütteln beim Einfüllen veranlaßt werden, wodurch dann ebenfalls die gegenseitige Einwirkung gehemmt wird und der Sublimat aus der zusammenhängenden Masse sich nicht vollständig erheben kann. Wenn die Sublimation regelmäßig verlaufen ist, was geübten Arbeitern wohl immer gelingt, liefern 100 Th. Quecksilber 134—136 Th. Sublimat. Der Rückstand in den Retorten bildet dann eine schwach zusammenhängende fast pulvrige Masse; außerdem ist sie kompakt und körnig.

Das schwefelsäure Quecksilberoxyd, so wie das Kochsalz, muß vollkommen trocken und von überschüssiger Schwefelsäure möglichst befreit seyn, weil außerdem viel Salzsäure entwickelt und die Arbeit dadurch beschwerlich wird; doch hat auch das Austrocknen seine Grenzen, da gleiche Theile alluhestig gegläuthter Quecksilbervitriol und Kochsalz in der Sublimation einen bedeutenden Antheil Quecksilberchlorür liefern, dessen Entstehen man nur durch einen geringen Zusatz von Salpeter verhüten könnte.

Der Quecksilbersublimat wird vorzüglich in der Rattendruckerei als Negrepressage gebraucht, und mit Tapp aufgedruckt, um an den bedruckten Stellen das Eindringen des Indigo's zu verhüten. Man wendet es außerdem in der Medizin und gegen lästige Insekten wie Wanzen, Motten etc. an, allein bei diesen Anwendung ist die größte Vorsicht zu empfehlen. N. u. E.

sie vollkommen rein von freier Salzsäure erhalten. Sie enthält 1 At. Quecksilberchlorid und 2 Atome Salzsäure, so daß, wenn man sie mit Kali sättigt, man doppelt Chlorquecksilber — Chlorkalium erhält.

Sättigt man die Salzsäure in der Wärme mit Nephelumat, so entsteht ein anderes chlornasserstoffsaures Chlorquecksilber, welches 1 At. Quecksilberchlorid und 1 At. Salzsäure enthält. Wird nun dieses auch mit Kali versetzt, so entsteht vierfach Chlorquecksilber — Chlorkalium.

2244. Der Nephelumat verbindet sich leicht mit den Chloralkalimetallen und bildet damit eine Reihe von Doppelchloriden, welche Bunsen und Boulay zu gleicher Zeit untersuchten, die aber von dem Ersteren spezieller beschrieben worden sind. Wir führen blos diejenigen davon auf, welche wegen ihrer häufigen Entstehung ein besonderes Interesse darbieten.

Chlorquecksilber — Chlorkalium erhält man durch Auflösung eines Atoms Chlorkalium und eines Atoms Quecksilberchlorid in Wasser. Ueberläßt man die Auflösung der freiwilligen Verdampfung, so erhält man schöne rhomboidale gerade Prismen von gelblich grauer Farbe. In der Luft verändern sie sich nicht, im Feuer aber verlieren sie ihr Wasser und einen Theil des Nephelumats, der jedoch nur mit großer Schwierigkeit gänzlich ausgetrieben werden kann. Diese Verbindung besteht aus 1 At. Quecksilberchlorid — 600

schneeweiß und enthält 4 At. Quecksilberchlorid = 83,2, 1 At. Chlorkalium = 11,5 und 8 At. Wasser = 5,5.

Doppelt-Quecksilberchlorid — Chlornatrium. Zwischen Kochsalz und Aetzsublimat ist dieß die einzige Verbindung, die bis jetzt dargestellt worden. Man fügt zu einer kalt bereiteten gesättigten Kochsalzlösung von Aetzsublimat soviel als diese aufzunehmen vermag. Läßt man diese Auflösung von selbst abdunsten, so erhält man eine nadelförmig krystallisirte Masse, die aus 2 Atom Quecksilberchlorid = 74,3, 1 At. Chlornatrium = 15,9 und 8 At. Wasser = 9,8 besteht.

Ähnliche Verbindungen liefert das Quecksilberchlorid mit Chlorkalium, Chlorkalium und Chlorkalium; Chlorkalium und Chlormagnesium verbinden sich in mehreren Verhältnissen damit, die leicht krystallisiren, aber im neutralen Zustande auch sehr leicht wieder zerfließen. Auch mit andern Chlormetallen verbindet sich das Quecksilberchlorid.

2245. **Quecksilberoxydchlorid.** Wenn man eine verdünnte Auflösung eines Alkali in Aetzsublimatlösung gießt, so bildet sich ein ziegelfarbiger Niederschlag, der aus Chlorkalium und Quecksilberoxyd besteht. In den Apotheken bereitet man auf diese Weise mittelst Kaltwasser die *Aqua phagedaenica*. Durch einen Alkaliüberschuß wird das anfangs erzeugte Oxydchlorid in gelbes Oxydhydrat verwandelt.

Die kohlensauren Alkalien reagiren nach Soubeiran auf eine sehr bemerkenswerthe Weise auf das Quecksilberchlorid. Wird kohlensaures Kali oder Natron im Ueberschusse damit zusammengebracht, so fällt das Quecksilber als Oxydchlorid minder; die Flüssigkeit enthält dann doppelt kohlensaures Alkali und es entbindet sich dabei keine Kohlensäure. Wendet man dagegen überschüssigen Aetzsublimat an, so fällt zwar auch noch Oxydchlorid nieder, es bildet sich aber zugleich doppelt kohlensaures Salz, und ausserdem noch Chlorkalium — Chlorkalium.

Man erhält das Oxydchlorid auch, wenn man Chlor auf im Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd reagiren läßt.

Die auf verschiedene Weise gewonnenen Oxydchloride sind weder im äussern Ansehen noch ihrer Mischung nach ein-

ander ähnlich; theils sind sie ziegelroth, theils schwarz und letztere sind gewöhnlich reiner, während die ziegelrothen das Dryd zum Theil bloß mechanisch beigemengt enthalten. Das schwarze krystallinische Drydchlorid wird leicht bereitet, indem man das Drydhydrat durch Chlor behandelt, oder indem man den Aetzsublimat durch einen Ueberschuß von kohlensaurem Kali, welches in viel Wasser aufgelöst ist, zersetzt. Das reine Drydchlorid enthält nach Soubeiran 1 At. Quecksilberchlorid = 29,4 u. 3 At. Quecksilberoxyd = 70,6.

Einfach Bromquecksilber oder Quecksilberbromür. (Bromure de mercure.)

2246. Es ist dem Kalomel in vieler Hinsicht sehr ähnlich und wird auch analog diesem dargestellt, indem man ein Bromalkalimetall in eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gießt. Es stellt sich diese Verbindung als weißer Niederschlag dar und besteht aus 1 At. Quecksilber = 126,6 und 1 At. Brom = 489,1 oder enthält in 100 Th. 72,1 Q. und 27,9 Brom.

Doppelt Bromquecksilber oder Quecksilberbromid. (Bibromure de mercure)

2247. Kommt Quecksilber mit Brom zusammen, so bildet sich unter Erwärmung Quecksilberbromid. Diese Verbindung

wöhnlicher Temperatur in Berührung gebracht, sich sogleich in sehr fein zertheiltes metallisches Quecksilber und in Jodid verwandelt, welches letztere sich auflöst. Derselbe Erfolg zeigt sich, jedoch erst bei Erwärmung, mit Chlornasserstoffsäure und den basischen Chloriden.

Man erhält das grüne Jodür, wenn man eine vollkommen neutrale etwas verdünnte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul durch ein Jodalkalimetall fällt. Hierbei bildet sich aber sehr leicht gelbes Jodquecksilber. Besser ist es daher von Quecksilberchlorür und Jodkalium je 1 At. zu nehmen und beide in kochendes Wasser einzurühren und dann bis zum allmählichen Erkalten zu digeriren. Man gießt dann die Flüssigkeit ab und wenn diese nur Chlorkalium enthält, so ist das Jodquecksilber rein.

Man erhält dieses Jodür auch durch Wechselzersehung des essigsauren Quecksilberoxyduls und des Jodkaliums, wenn man nämlich von jedem 1 Atom anwendet. Es besteht aus 1 At. Quecksilber = 61,6 u. 1 At. Jod = 38,4.

Underthalb: Jodquecksilber. (Sesqui-iodure de mercure.)

2249. Es ist gelb und wurde mit dem Jodür häufig verwechselt. Nach Boullay besteht es aus 2 At. Quecksilber = 51,9 u. 3 At. Jod = 48,1 oder aus 1 At. Jodür u. 1 At. Jodid. Es kann sonach als ein salzähnliches Jodmetall betrachtet werden. Man erhält es, wenn Jodkalium in eine saure Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gegossen wird. Der Säureüberschuß macht Jod frei, welches sich mit dem anfänglich bildenden Jodür verbindet und entweder anderthalb- oder doppel- Jodquecksilber erzeugt, je nachdem weniger oder mehr davon frei wird. Wendet man also neutrales Salz an, so ist der Niederschlag grün, ist es etwas sauer, so erhält man einen gelben, und ist es dagegen stark sauer, so erscheint sogar ein rother Niederschlag. Fügt man zu diesen Niederschlägen überschüssiges Jodkalium, so löst sich zuerst das Jod, dann das rothe Jodquecksilber und hierauf das im Underthalb: Jodquecksilber enthaltene rothe Jodid auf; die

gelbe Verbindung färbt sich grün und endlich wird auch das grüne Jodür in Jodid und Quecksilber zersezt.

Quecksilberiodid oder Doppelt-Jodquecksilber.
(Bi-iodure de mercure.)

2250. Diese Verbindung ist leicht darzustellen, wenn man Quecksilber mit überschüssigem Jod zusammenreibt, und die Masse dann mit Alkohol behandelt, um den Jodüberschuß wieder wegzuschaffen. Einfacher noch ist die Bereitung mittelst Zersezung des Nessler'schen Sublimats durch Jodkalium. Gießt man allmählig Jodkalium in Nessler'sches Sublimat, so löst sich der anfangs entstehende rothe Niederschlag wieder auf, weil sich dann eine lösliche Verbindung von Chlor- und Jod-Quecksilber bildet. Fügt man etwas mehr Jodkalium hinzu, so erhält man einen bläurothen, bleibenden Niederschlag, der auch noch eine Verbindung vom Chlorid und Jodid des Quecksilbers ist, aber mehr Jodquecksilber enthält und deshalb unauflöslich ist. Erst durch noch weiteres Zugeben von Jodkalium entsteht ein prächtig röther Niederschlag, der nun ein reines Jodid ist. Gießt man dazu noch mehr Jodkalium, so löst sich der rothe Niederschlag aufs Neue auf und es entsteht eine salzähnliche Verbindung von Jodquecksilber und Jodkalium.

Will man reines rothes Quecksilberiodid darstellen, so

n, die dem Lichte ausgesetzt sich weniger als das Pulver verändern.

Das rothe Quecksilberiodid wird in der Rattundruckerei im Scharlachdruck angewendet.

2251. Jodwasserstoffsäures Jodquecksilber. Hydriodate d'iodure de mercure.) Das Quecksilberiodid löst sich leicht in Chlornasserstoffsäure auf und erzeugt damit mehrere Verbindungen. In der Wärme bildet sich damit ein Gemisch von 1 At. Jodquecksilber und 1 At. Jodwasserstoffsäure; beim Erkalten setzt sich daraus jeder ein Theil Jodquecksilber ab und es bleibt dann eine Verbindung von 1 At. Jodquecksilber und 4 At. Jodwasserstoffsäure in der Auflösung zurück.

2252. Das rothe Quecksilberiodid kann sich mit den flüchtigen Jodmetallen vereinigen, und erzeugt mehrere sehr erkwürdige Verbindungen damit, die durch Boullay den ohn genauer untersucht worden sind. Man kennt bereits drei Verbindungen von Jodkalium mit Quecksilberiodid, in welchen sich die Atome des Ersteren zu dem des Letzteren erhalten wie 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3.

2253. Drei ähnliche Verbindungen kennt man bereits von flüchtigen Jodbarium, Jodstrontium, Jodcalcium, Jodmagnesium, Jodzink etc. und Quecksilberiodid.

Das rothe Quecksilberiodid scheint auch mit den Chlorkaliummetallen sich verbinden zu können, allein nur in der Wärme, denn die entstandenen Verbindungen zerfallen beim Erkalten wieder. Fünf Theile Chlorkalium lösen in der Siedhitze 1 Theil Quecksilberiodid auf.

Der Aezsublimat löst in der Hitze viel rothes Jodquecksilber auf, und wenn die Flüssigkeit damit gesättigt ist, so fällt beim Erkalten ein gelber Niederschlag zu Boden, der aus gleichviel Atomen Jodid und Chlorid besteht, der aber wieder in diese beiden Bestandtheile zerfällt.

Halb-Schwefelquecksilber. Quecksilbermoth.
(Hydrargyrum sulphuratum. Protosul-
fure de mercure.)

2254. Man kennt zwei Quecksilbersulphuride. Das erste ist nicht beständiger als das Quecksilberoxydul. Man erhält es, indem man befeuchteten Schwefel mit Quecksilber zusammenreibt. Es entbindet sich dabei Schwefelwasserstoff, der von dem stets im Schwefel befindlichen Wasserstoff herrührt, und welcher, wenn der Schwefel sich mit Metallen verbindet, frei wird.

Dieses Sulphurid ist schwarz; wird es erhitzt oder dem Lichte ausgesetzt, so geht es in Einfach-Schwefelquecksilber über, indem Quecksilber frei wird. Um es rein darzustellen, fügt man zu einer Quecksilberoxydul-Auflösung Schwefelwasserstoff und erhält dann ein glänzend schwarzes Pulver, welches reines Halbschwefelquecksilber ist. Erhitzt man es, so verwandelt es sich in Quecksilber und Zinnober, wobei sich ebenfalls Spuren von Schwefelwasserstoff zeigen. Preßt man das schwarze, durch Zusammenreiben von Schwefel und Quecksilber bereitete Sulphurid stark, so entläßt es Quecksilbertügelchen und verhält sich sonach wie das Quecksilberoxydul. Es enthält 2 At. Quecksilber = 92,64 und 1 At. Schwefel = 7,36.

rere Körper reduziert, selbst durch Wasserstoff und Kohle. Auf nassem Wege kann er durch die Alkalien und alkalischen Erden zersetzt werden. Von Säuren wird er nur schwierig angegriffen, denn selbst die Salpetersäure wirkt nicht auf ihn ein; dagegen löst ihn das Königswasser leicht auf. Er entspricht seiner Mischung nach dem Quecksilberoxyde und enthält 1 At. Quecksilber = 86,3 und 1 At. Schwefel = 13,7.

Man bereitet dieses Sulphurid direkte auf trockenem Wege, indem man Schwefel und Quecksilber zusammen erhitzt. Auch auf nassem Wege läßt es sich darstellen, wenn man die Auflösung eines Schwefelalkalimetalls mit Schwefel und Quecksilber erwärmt. Die erste Methode liefert den Zinnober, die zweite den sogenannten Vermillon.

2256. In Holland befolgte man ehemals bei Bereitung des Zinnobers ein Verfahren, welches Ruicker und Pape genau beschrieben haben. Wahrscheinlich hat dasselbe keine wesentliche Veränderung erlitten.

Man bereitet zuerst den Mineralmohr, indem man 150 Pfd. Schwefel mit 1080 Pfd. reinem Quecksilber mengt. Früher hat man das Gewichtsverhältniß des Schwefels und Quecksilbers vielfach abgeändert, bevor man die Mischung des Zinnobers genau kannte. Nun aber weiß man, daß auf 150 Th. Schwefel 950 Th. Quecksilber erforderlich sind; folglich war das in Holland übliche Mischungsverhältniß nicht gut, indem zuviel Quecksilber genommen wurde. Man erleichtert die Bildung des Quecksilbermohrs sehr, wenn man das Gemenge in einem eisernen flachen und polirten Kessel von einem Fuß Tiefe auf 2½ Fuß Weite gelinde erhitzt. Man muß dabei sorgfältig vermeiden, daß die Temperatur nicht zu hoch steige, denn es würde sich dann der Schwefel und das Quecksilber so rasch miteinander verbinden, daß wegen der großen Masse eine wahre Explosion erfolgte. Bei näsigem Feuer tritt jedoch dieser nachtheilige Umstand nie ein, weil zwischen der die Verbindung befördernden niedrigen, und der die Explosion hervorrufenden höhern Temperatur ein bedeutender Abstand ist. Man reibt das so bereitete Sulphurid und füllt 30–40 irdene Kolben von ungefähr 24 ungen Wassergehalt damit. Die Sublimation geschieht dann

mittelft drei großen Töpfen oder Sublimirgefäßen, welche aus Thon und reinem Sand verfertigt sind; man überzieht diese Gefäße vorher mit einer Schichte Kitt und trocknet diesen wohl aus. Hierauf setzt man dieselben auf drei in eisernen Ringen versehene Defen, die unter einem feuerfesten Gewölbe stehen. Die Sublimirgefäße können verschieden groß seyn und die Defen sind so gebaut, daß die Flamme frei zirkulirt, und die Sublimirtöpfe bis zu Zweidrittel ihrer Höhe umgiebt. Die Sublimirgefäße sind zuweilen auch von Gußeisen; gewöhnlich aber bestehen sie aus zwei Theilen, wovon der untere im Feuer stehende aus Thon und der obere aus Gußeisen ist; dieser Aufsatz ist zur Aufnahme des sublimirten Produktes bestimmt und oben mit einer Öffnung versehen, die mit einer eisernen Platte bedeckt werden kann.

Sind die Sublimirgefäße in die Defen eingesetzt, so macht man Abends mäßiges Feuer darunter und verläßt dieß allmählig bis zum Rothglühen. In Amsterdam wendet man Torf als Brennmaterial an. Sobald die Gefäße rothglühen, schüttet man schwarzes Sulphurid hinein und zwar anfangs nur wenig, nachher zwei bis dreimal so viel auf einmal; es hängt dieß von der mehr oder minder starken Entzündung beim Hineingeben des Schwefelquecksilbers ab. Zuweilen erhebt sich die Flamme vier oder selbst sechs Fuß hoch. Sobald sie etwas schwächer erscheint, setzt man

Ist das Gemenge eingetragen, so unterhält man das Feuer und läßt es erst dann wieder ausgehen, wenn alles sublimirt ist. Die Arbeit dauert im Ganzen 36 Stunden. Man erkennt leicht an der Flamme ob das Feuer zu stark oder zu schwach ist, wenn man nämlich den Deckel abhebt; im ersten Fall erhebt sich die Flamme einige Fuß hoch über das Gefäß, im zweiten Fall aber erreicht sie kaum dessen Rand. Der Hitzgrad ist gerade recht, wenn beim Aufheben des Deckels die Flamme ohngefähr 3—4 Zoll hoch aus der Oeffnung hervortritt. Diese Flamme rührt allein von den Quecksilbersulphurid-Dämpfen her, die an der Luft sich entzündeten; sie darf nicht mit derjenigen verwechselt werden, welche sich im Moment des Einfüllens zeigt.

In den letzten 36 Stunden rührt man alle viertel oder halbe Stunden die Masse mit einem eisernen Triangel, um die Sublimation zu beschleunigen, wobei die Arbeiter so dreist sind, daß man glauben sollte, sie biegen sich in die Töpfe hinein.

Ist alles erkaltet, so hebt man die Gefäße mit eisernen Zangen heraus. Man findet in jedem Topfe ungefähr 380 Pfd. sublimirten Zinnober; was einem Verluste von ungefähr 10 Prozent entspricht, der unstreitig dem angewandten Quecksilberüberschuß zuzuschreiben ist. Ohne Zweifel würde man diesen Verlust entweder sehr vermindern oder ganz vermeiden können, wenn man das Schwefelquantum etwas steigerte, aber man müßte dann jedenfalls keinen Ueberschuß an Schwefel nehmen, weil dadurch der Schönheit des Zinnobers Eintrag geschieht.

An die eisernen Platten hängt sich gegen das Ende der Operation etwas Zinnober, sie leiden aber dabei keinen Schaden.

Man kann auch kleinere Töpfe anwenden, in einigen Fabriken fassen diese nicht mehr als 100 Pfd. Zinnober.

Der erhaltene Zinnoberkuchen zeigt so viele verschiedene Schichten, als nach und nach Einfüllungen gemacht worden sind. Man sieht gewöhnlich an dem im Handel vorkommenden Kuchen drei Schichten, weil drei Hauptfüllungen bei der Sublimation geschehen.

Zuweilen fñgt man dem Mineralmohe anfñnglich kein Zusammenreiben 5 Prozent Blei hinzu; es bezweckt dies einen Theil Schwefel zu binden, den man gewñhlich in Ueberschuß anwendet. Es scheint jedoch diese Zuthat nicht unumgñnglich nñthig zu seyn.

Den sublimirten Zinnober mahlt man mit Wasser an Mñhlsteinen. Es ist reines Wasser z. B. Regenwasser das erforderlich. Man kann durch Schlñmmen verschiedene Cu-
lritäten, und wie behauptet wird, selbst bis 24 Nuancen von Zinnober und Vermillon erhalten. Man bringt den Zinnober in le-
bernen Beuteln in den Handel. Wenn gleich der so bereite Zinnober lange und wiederholt gemahlen wird, so gelang es
bisher doch nicht, ihn so feurig wie den Chinesischen zu be-
reiten. Man behauptete, daß durch Uebergießen und Lu-
schen mit etwas Salpetersäure man diesen Zweck erreichen könne. Man bediente sich zu diesem Zwecke auch des Urins, ja selbst des reinen Wassers. Es scheint, daß, wenn diese
Farbe längere Zeit dem Einflusse des Wassers ausgesetzt wird, sie an Glanz und Feuer von selbst gewinne. Alle bi-
her versuchten Mittel haben jedoch nur gezeigt, daß ein we-
sentlicher Unterschied zwischen den in China angewendeten Bereitungsarten und den seit langer Zeit ausschließlich in
Europa üblichen Methoden existire. Seit einigen Jahren jedoch hat man angefangen den Zinnober auf nassem Wege
zu bereiten, und dadurch ein Produkt erhalten, welches dem

2257. Kirchhoff machte zuerst ein Verfahren zur Bereitung des Zinnober's auf nassem Wege bekannt *), Es scheint

Feuer verstärkt. Nach drei bis vier Stunden schlägt eine Flamme durch die Helmroöhre heraus, welche die chemische Verbindung des Quecksilbers mit dem Schwefel und zugleich die anfangende Sublimation ankündigt. Nun wird die den thönernen Helm mit der Vorlage verbindende Röhre durch ein Aufsagrohr verlängert, alle Fugen mit Thon verkittet und das Sublimiren so lange fortgesetzt, bis sein Ende durch ein ununterbrochen erscheinendes, feigiges, röthliches Flämmchen angezeigt wird. Die thönernen Helme werden nun abgenommen, zer schlagen und der Stückzinnob'er mit einem Messer von Rohranfluge gereinigt. 600 Pfd. Rohr geben im Durchschnitt 660 rpfnen Stückzinnob'er und 17 Pfd. Abfälle, die einer neuen Sublimation unterworfen werden müssen. Dieser Stückzinnob'er wird zerklöpft, mit Wasser angemacht und zwischen zwei horizontalen, vom Wasser bewegten, Mählfleinen gemahlen. Man wiederholt das Mahlen öfters und in Idria sind damit 8 Mahlgänge und eben so viele Menschen beschäftigt. Der gemahlene Zinnob'er wird in großen Bottichen so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses ganz rein abläuft. Soll aus dem Zinnob'er Vermillon werden, so wird er mit Pottaschenlauge entweder in eisernen Kesseln gekocht oder in Waschbottichen mit der kochenden Lauge übergossen und 24 Stunden lang damit in Berührung gelassen. Nach sorgfältigem Ausfüßen, Trocknen. Zerreiben und Sieben wird der Zinnob'er oder Vermillon in ledernen Beuteln zu 25 Pfd. in den Handel gebracht. Der sorgfältig raffinirte idrianer Vermillon steht nach Scholz in der Farbe dem schönsten Chinesischen nicht nach. Um ihm auch die Eigenschaft des Legtern zu geben, mit Wasser angemacht, beim Filtriren, durch Fließpapier zu gehen, darf man ihn bloß mit etwas Sumak, Zucker oder andern schleimigen Substanzen versetzen. — Nach den neuesten Erfahrungen soll ein dem ächten chinesischen ganz gleichkommender Zinnob'er auf trockenem Wege erhalten werden können, wenn man vor der Sublimation desselben etwa höchstens 1 Prozent Schwefelantimon damit mengt und dann sublimirt. (Ueber die Bereitung des Zinnober's in China s. Buchner's Repertorium für die Pharmazie Bd. 37. S. 292.) H. u. E.

*) Die Darstellung des Zinnober's auf nassem Wege wird nicht allein in Frankreich sondern auch in Deutschland bereits im Großen vorgenommen, und das Produkt ist sehr beliebt, da es ganz dem chinesischen an Schönheit und Feuer gleich kommt. Die Vorschriften von Kirchhoff und Brunner eignen sich nicht zur fabrikmäßigen Bereitung wegen ihrer Umständlichkeit. Eine sehr verbesserte Methode gab Martius (S. Kastner's Archiv Bd. 10. S. 497.) an. Man befestigt nämlich an den obern Balken des Sägengestells in einer Sägemühle mittelst eines eisernen Reifes ein Kästchen, in welches ein hartes Glas mit einer passenden Mischung von Schwefel, Quecksilber und Schwefelsäure-Auflösung gefüllt, eingepackt ist. Nachdem so 24—36 Stunden lang die Mischung durch die Sägendrehung tüchtig durcheinandergeschüttelt worden, ist sie in den schönsten Zinnob'er verwandelt, der ausgewaschen, sogleich sich als feinstes Pulver darstellt. Bei diesem Verfahren tritt nur leider zuweilen der Uebelstand ein, daß die Gläser zer springen.

wohl keinem Zweifel unterworfen zu seyn, daß der scheinbare Zinnober auch auf ähnliche Weise fabricirt wird. neuer stellte neuerdings über die Bereitung des Zinnober nach Kirchoffs Methode eine Reihe interessanter Versuche an.

Man erhält diesen Zinnober, indem man angemessene Quantitäten von Quecksilber, Kali, Schwefel und auf einander wirken läßt. Zu dem Ende reibt man Schwefel mit Quecksilber kalt zusammen. Kleine Quantitäten erfordern wenigstens eine dreistündige Arbeit, einigen Pfunden braucht man nicht weniger als einen Tag. Sobald die Masse gleichartig erscheint fügt Aetzlauge hinzu und fährt mit dem Reiben fort. Die Masse wird nun in eisernen Gefäßen erhitzt und beständig umgerührt, später aber nur von Zeit zu Zeit Temperatur muß, wo möglich, ohngefähr auf 55° werden; man giebt nach und nach frisches Wasser in dem Verhältniß hinzu, als das vorhandene verdampft. In einigen Stunden beginnt das anfänglich schwarze Gemenge braunroth zu werden, und nun ist besondere Aufmerksamkeit nöthig, indem man die Temperatur zugleich auf 45° herabstimmt. Sollte die Flüssigkeit eine gallertartige Consistenz annehmen, so müßte man Wasser hinzugeben. Das Gemenge von Schwefel und Quecksilber muß eine pulverige Form in der Flüssigkeit beibehalten. Die Masse wird nun immer röther und erscheint oft plögli-

so muß das Quecksilber, das Kali und der Schwefel genommen werden. Nach Brunner wurden auf 1 Theil Quecksilber 400—450 Theile Wasser genommen; es ist bei verschiedenen Verhältnissen von Schwefel und Zinnober, wie folgt:

Schwefel.	Kali.	Erhaltener Zinnober.
114	75	330
115	75	331
120	120	321
150	152	282,5
120	180	245
100	180	244
60	180	142

Die ersten Verhältnisse sind die besten; die letztern, von Brunner angegeben, sind weniger zu empfehlen. Es ist jedoch dabei ein noch nicht genau untersuchtes Doppel-Verhältnis von Kalium und Quecksilber. Die Theorie dieser Verbindung ist noch nicht ganz klar. Man kann annehmen, daß sich Schwefelkalium und Schwefelquecksilber bilden, welche nach und nach wahrscheinlich wieder zerstört werden, in Maasse als der Sauerstoff der Luft auf das Schwefelkalium einwirken kann. Vielleicht bildet sich unterschwefeltes Quecksilber, welches unter gleichem Einflusse sich in Schwefelquecksilber und schwefelsaures Kali verwandelt. Wir haben hier noch alle die Reaktionen auf, durch welche Zinnober gebildet werden kann. Das Schwefelkalium und der Schwefel liefern Zinnober, aber nicht schönen. Rothes Zinnberoxyd, Kalomel, Mineralturpeth, Hanemanns Mercursolubilis mit Schwefelkalium oder schwefelwasserstoffhaltigem Ammoniak behandelt, geben gleichfalls Zinnober. Der weisse Zinnober ist öfters durch Mennig, Eisenoxyd, Zinn, Drachenblut und Realgar oder Schwefelarsenik verunreinigt.

Die drei ersten Körper lassen sich leicht auffinden, sie bleiben bei starkem Erhitzen des Zinnobers zurück, während sich dieser verflüchtigt. Die Mennige reagirt jedoch nicht auf das Schwefelquecksilber und zerfällt in einen weissen Niederschlag, es bleibt dann Schwefelblei zurück. Das Drachenblut ist im Alkohol auflöslich und kann vom Zinnober durch Aether getrennt werden. Schwieriger ist die

Erkennung des Realgars. Man überzeugt sich von seiner Gegenwart am leichtesten durch den Arsenikgeruch, der sich bei Behandlung des Zinnober's auf der Kohle mit dem Rohrre, entbindet. Will man aber die Quantität des kochmengten Realgars bestimmen, so schmelzt man das Gemisch mit kohlensaurem Natron und Salpeter in einem Tiegel. Das Quecksilber verflüchtigt sich, der Schwefel wird in schwefelsaures und das Arsenik in arseniksaures Salz verwandelt. Man löst den Rückstand im Wasser auf, macht ihn durch Salzsäure sauer und fällt dann das Arsenik mittelst Schwefelwasserstoff daraus *).

2258. Der Zinnober ist die einzige Quecksilbermine, welche für die Gewinnung dieses Metalls von Wichtigkeit ist; die übrigen finden sich immer nur in geringer Menge, obschon sie denselben gewöhnlich begleiten. In den Umgebungen finden sich die Quecksilberminen äußerst selten und in sehr geringer Menge. Alle Quecksilbergruben sind in den Flößgebirgen und zwar im bituminösen Schiefer, im dichten Kalkstein und selbst im thonigen Gebirge.

Man findet den Zinnober oft in schönen rothen sechsseitigen Säulen krystallisirt; zuweilen aber auch in zerbrochenen Massen, oder als feiner Staub, womit gangartige Räume im Gebirge ausgekleidet sind. Oefters kommt dieses Erz in bituminösen und thonigen Massen vor, wie in Idria. Meistens ist Thonerde, Eisenkies und Schwefelkies damit verbunden.

vesel aus der gebildeten Schwefelsäure, die durch Baryt zer-
 rergeschlagen wird, berechnet. Der unlösliche Rückstand
 ist Thon, kohlige Substanzen und Schwefel, welchen
 durch Verpuffen mit überschüssigem Salpeter in schwe-
 urtes Kali verwandelt. Die Auflösung in Königswasser
 ist nun Kupfer, Eisen und Quecksilber, welche man durch
 et näher zu bezeichnende Mittel von einander scheidet.

2259. Chlor-Schwefel-Quecksilber. (Chloro-
 ure de mercure.) Leitet man einen Strom Schwefel-
 erstoff in eine Auflösung von Quecksilbersublimat, so bil-
 sich anfangs ein weißer Niederschlag. Setzt man diese
 it länger fort, so färbt sich der Niederschlag schwarz,
 ist doppelt Schwefelquecksilber. Guibourt und Rose
 n den weißen Niederschlag untersucht und betrachten
 als eine Verbindung von Quecksilber, Chlor und Schwe-
 b. h. als ein Chlorquecksilber-Schwefelquecksilber; er be-
 aus 3 Atomen Quecksilber = 81,80, 2 At. Chlor = 9,55
 2 At. Schwefel = 8,67. Man bereitet diese Verbin-
 auch, indem man schwarzes Schwefelquecksilber noch
 t mit überschüssigem Aetzsublimat kocht. Die Verwandt-
 t des Sulfurides zum Chloride ist so stark, daß, wenn
 einen Ueberschuß von Schwefelquecksilber mit einer ver-
 ten Auflösung von Aetzsublimat kocht, nichts von letzter
 in der Flüssigkeit bleibt.

Brom-Schwefel-Quecksilber. (Bròmosulfure de
 ure.) Es ist gelblichweiß und zerfällt sich beim Erhitzen in
 nquecksilber und in Schwefelquecksilber, welche sich nach
 der sublimiren.

Jod-Schwefel-Quecksilber. (Jodosulfure de merca-
 Wird das Doppel-Jod-Quecksilber mit Schwefelwasserstoff
 nmen gebracht, so erhält man einen gelben Niederschlag,
 n der Hitze sich wieder in rothes Jod-Quecksilber und
 uecksilbersulfurid zerfällt.

Eine ähnliche Verbindung existirt auch zwischen Fluor-
 silber und Schwefelquecksilber.

Selenquecksilber. (Sélénium de mercure.)

2260. Die Selenverbindungen sind den Sulfiden ganz ähnlich. Das Selen verbindet sich leicht mit dem Quecksilber, und bildet ein metallähnliches, silberweißes Produkt, welches leicht sublimirt und sich in weißen Dendriten verdichtet. Das Selenquecksilber kommt auch als Mineral vor, jedoch selten und mit Selenblei gemengt.

Phosphorquecksilber. (Phosphure de mercure.)

2261. Das Quecksilber und der Phosphor vereinigen sich nicht direkt, dagegen wirkt der Phosphor auf das Quecksilberoxyd bei Anwesenheit des Wassers und in der Hitze. Es erzeugt sich phosphorsaures Quecksilber und Phosphorquecksilber. Letzteres ist eine zähe schwarze Masse, welche sich mit dem Messer schneiden läßt, sehr schmelzbar ist und sich beim Erhitzen wieder in Phosphor und Quecksilber zerlegt. Noch kennt man diesen Körper zu wenig, sowie auch das Produkt, welches durch Einwirkung des Phosphorsäurestoffs auf Aërsublimate entsteht. Es ist dieses orangefarb und wahrscheinlich Phosphorquecksilber im Maximum; es verdient noch weiter untersucht zu werden, indem es bei mehreren Gelegenheiten sich bildet.

Arsenikquecksilber. (Arsénium de mercure.)

er Davy fand, daß Kali und Natron einfache Dryden, die sich durch die voltaische Säule zerlegen ließen, wozu Berzelius und Pontin ein Gleiches mit dem Ammoniak, indem sie Ammoniaksalze der Einwirkung eines galvanischen Apparates aussetzten, an dessen negativen Pol Quecksilber brachten. Der Erfolg hätte fast ihre Voraussetzung, daß das Ammoniak ebenfalls ein Dryd sey, gefertigt, denn sie erhielten ein festes oder butterähnliches Pulver, welches krystallisationsfähig war, und begab mit Metallglanz ein weit größeres Volumen als das angewandte Quecksilber hatte. Das Produkt besaß Eigenschaften eines Amalgams, allein alle Versuche, daraus das vermeintliche, von Berzelius Ammonium genannte Metall des Amalgams abzuscheiden, waren vergeblich, denn man erhielt nur Ammoniak und Wasserstoff. Die Ähnlichkeit dieses Pulvers mit einem gewöhnlichen Amalgam ist jedoch so groß, daß selbst die gewagtesten Hypothesen dadurch eine Stütze finden. Man hat vorzüglich vier Hypothesen über die räthselhafte Natur dieses Körpers aufgestellt.

Gay-Lussac und Thénard betrachten ihn als eine Verbindung von Quecksilber, Wasserstoff und Ammoniak. Dies ist die reine Thatsache ohne Hypothese, denn diese Elemente findet man bei Zerlegung dieses Körpers.

Man kann ferner annehmen, daß es eine Verbindung Stickstoff- und Wasserstoff-Quecksilber ist. Da der Gehalt an Stickstoff und Wasserstoff im Verhältniß zum Quecksilber sehr gering ist, so ist leicht begreiflich, daß die Verbindung noch metallischen Glanz und andere Eigenschaften der Metalle besitzen kann, da ja auch der Stahl und das Eisen, die mehr Kohlenstoff und Silicium besitzen, noch Metallglanz haben, gleich dem 8 bis 10 Prozent Stickstoff enthaltenden Stickstoffeisen oder Stickstoffkupfer. Seitdem Dessau die interessanten Erfahrungen über die Verbindungen Stickstoffs mit den Metallen gemacht hat und man nun Kohlen- und Kieselverbindungen des Eisens damit vergleichen kann, so verschwindet das Außerordentliche ganz, und sonst die Natur und der metallische Glanz dieser Art Verbindungen darbot.

Ampère betrachtet diese Amalgame als wirkliche Zergliederungen, allein seiner Ansicht gemäß bildet das sich mit Wasserstoff verbindende Ammoniak ein Metall. Zu dieser Hypothese würde man durch die phlogistische Theorie geführt.

Berzelius neigt sich zu einer andern Ansicht, in welche er durch die Wirkungen der voltaischen Säule an die Dryde geführt wurde. Das Wasser zerfällt sich, dessen Wasserstoff reduziert das Dryd und das frei gewordene Metall geht an den negativen Pol. Auf gleiche Weise wird auch in diesem Falle das Wasser zerlegt, der Wasserstoff reduziert dann seiner Ansicht zufolge den Stickstoff, der ihm als ein Metalloryd gilt, und das Radical desselben vereinigt sich dann mit dem Quecksilber und dem Wasserstoffe um das Amalgam zu bilden. Der wesentliche Unterschied besteht also darin, daß das Ammonium von Berzelius ein aus dem Radical des Stickstoffs und dem Wasserstoffe zusammengefügtes Metall wäre. Da diese Hypothesen alle mit den wenigen Thatsachen, welche man von diesen Verbindungen kennt, übereinstimmen, so ist es gleich, welcher man den Vorzug giebt; sehr wichtig aber wäre es, neue und gründliche Untersuchungen über diesen Gegenstand anzustellen.

Man erhält das Ammoniumamalgam, wenn man Quecksilber in ein Gläschälchen bringt, mit Ammoniak übergießt und nun den negativen Pol einer sehr starken voltaischen Säule in das Quecksilber taucht. Bald schwillt dieses auf,

Volumen um das zwanzig- bis dreißigfache. Die Volumvermehrung ist noch beträchtlicher, wenn man den negativen Pol einer starken Säule in Kaliumamalgam taucht, das mit einer Salmiaklösung umgeben ist. In diesem Falle schwillt das Volum um das hundertfache an, und man erhält eine glänzende dickliche, ziemlich leichte Substanz, die auf dem Wasser schwimmt und etwas beständiger als die vorige ist, allein dennoch vom Wasser der Luft, den Säuren und dem Quecksilber, je selbst durch Schütteln allein schon zersetzt wird in Wasserstoff, Ammoniak und Quecksilber.

Quecksilberoxyd : Ammoniak. (Ammoniaure de mercure).

2264. Man erhält diese Verbindung indem man Quecksilberoxyd : Hydrat mit Ammoniak digerirt. Jenes färbt sich weiß und bildet ein im Wasser unauflösliches Quecksilberammoniak. Nach Guibourt enthält das Ammoniak in dieser Verbindung genau so viel Wasserstoff um mit dem Sauerstoff des Drydes Wasser zubilden. Ein heftiger Schlag macht diese Verbindung detoniren; diese Eigenschaft verliert sich aber nach und nach. Heftig erhitzt, verknistert sie; bei langsame Erhizung zersetzt sie sich geräuschlos. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man Ammoniak in eine Sublimationsflüßung gießt und nachher mit Aeskali im Ueberschuß versetzt. Das Quecksilberammoniak entläßt beim Erhizen viel Ammoniak; ein Theil dieses Alkali's aber zersetzt sich und bildet Wasser. 100 Th. Quecksilberoxyd gaben 114,7 Th. dieser Verbindung.

Amalgame.

2265. Die Amalgame werden durch die Hitze zersetzt; mehrere sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Im Quecksilber sind sie mehr oder weniger auflöslich; sobald aber dieses damit verunreinigt ist, so zieht es einen Schwanz (2239). Mehrere Amalgame könne krystallisiren. Es folgen hier einige Beobachtungen über das spezifische Gewicht des Bleiamalgams von Kupfer. Sie wurden bei 17° angestellt, wobei das Quecksilber 13,5569 und das Blei 11,35

wog. Die Ergebnisse sind auf den luftleeren Raum berechnet

		gefundene Dichtigkeit.	Berechnete Dichtigkeit.	Verhältnis wgl.
1 Bolum Blei	4 Bol. Quecksilber	13,158	13,112	1,0035
1 . . . —	3 — —	13,040	13,000	1,0030
1 . . . —	2 — —	12,865	12,815	1,0039

Daraus ergibt sich, daß das Amalgam sich zusammenzieht und das Minimum dieser Kontraktion scheint bei der Legirung von 1 Bol. Blei und 3 Bol. Quecksilber statt zu finden. Uebrigens lassen sich aus drei Beobachtungen noch keine sichern Schlüsse in dieser Hinsicht ziehen.

Derselbe Physiker stellte folgende Beobachtungen über das Zinnamalgam an. Das spezifische Gewicht des Zinn wurde bei 17° zu 7,291 und das des Quecksilbers zu 13,559 angenommen und die Resultate auf den luftleeren Raum reducirt.

		gefundene Dichtigkeit.	Berechnete Dichtigkeit.	Verhältnis wgl.
3 Atom Zinn	1 Atom Quecksilber	8,824	8,763	1,0066
2 . . . —	1 . . . — —	9,318	9,266	1,0067
1 . . . —	1 . . . — —	10,345	10,295	1,0063
1 Bol. —	1 Bol. — —	10,473	10,424	1,0047
1 Atom —	2 Atom — —	11,382	11,348	1,0029
1 Bol. —	2 Bol. — —	11,465	11,408	1,0060
1 Bol. . . —	3 Bol. — —	12,026	11,990	1,0039

Quecksilbersalze.

2266. Die Quecksilbersalze sind wegen ihres ausgezei-
chten Verhaltens leicht zu erkennen. Bringt man ein blau-

Quecksilber wird zur sogenannten falschen Vergoldung des Kupfers gebraucht; man kocht nämlich letzteres mit diesem Amalgam, Weinslein und Salzsäure.

Nickel, Kobalt und Mangan verbinden sich nicht mit Quecksilber; auch Eisen nicht bei gewöhnlicher Temperatur, weshalb man das Quecksilber in Eisen versendet und aufbewahrt; Zwischen glühendem Eisen und Quecksilberdämpfen ist jedoch eine Verbindung möglich.

Blei und Quecksilber. Beide verbinden sich leicht miteinander, besonders wenn das erstere geschmolzen angewendet wird. Zinn und Quecksilber vereinigen sich leicht miteinander. 1 Th. Zinn und 2 Th. Quecksilber geben ein in Würfeln krystallisirendes Amalgam. Das Zinnamalgam findet eine sehr wichtige Anwendung beim Belegen der Spiegel. Es geschieht dieses, indem man Spiegelfolie (aus feinstem Zinn durch Walzen oder Schlagen mit dem Hammer dargestellte Stanniol-Blätter) auf einem mit Stein belegten Tisch ausbreitet und zwar so, daß das Metall über die Spiegelflatte hervorsteht. Nachdem die Stanniolblätter ganz eben gestrichen worden, reibt man zuerst mittelst eines Fingers etwas Quecksilber darauf herum und gießt dann dieses Metall in Masse darüber. Hierauf wird die vollkommen gereinigte Spiegelflatte so auf das Amalgam gelegt, daß die voraushende Kante der breiten Seite der Platte stets unter die Oberfläche des Quecksilbers, aber ohne die Spiegelfolie zu berühren, vorgeschoben wird, um alles Druß, Staub und Luft zu entfernen. Ist die Platte gehörig aufgelegt, so wird ein Gewicht aufgesetzt und die Tafel etwas geneigt, damit das überflüssige Quecksilber ablaufen kann; dann bedeckt man die Glasplatte mit Papp oder Filz und beschwert sie an allen Punkten gehörig mit Gewichten, in welcher Lage man sie 24 Stunden läßt, indem sie bloß von Zeit zu Zeit noch mehr (3—10 Gr.) geneigt wird. Man bringt nachher die Spiegelflatten auf hölzerne Ablaufgeräthe, so daß die belegte Seite nach oben gekehrt, und so gelegt wird, daß sie an einer Ecke am tiefsten liegt. Nach und nach werden sie ganz senkrecht gestellt, so daß alles Quecksilber ablaufen kann. Für gekrümmte Spiegel wendet man ein Amalgam aus gleichen Theilen Zinn, Blei und Wismuth und dem gleichen Gewichte Quecksilbers an. Glasfugeln belegt man innerlich durch Herumschwenken eines flüssigen Amalgams von 1 Zinn 1 Blei, 2 Wismuth u. 10 Quecksilber. Man pflegt auch ein Amalgam von 4 Zinn u. 1 Quecksilber in die Kugel zu tragen, diese bis zum Schmelzpunkt des Amalgams zu erwärmen und dann zu schwenken.

Das Belegen der Spiegel ist ein für die Gesundheit nachtheiliges Geschäft, weshalb die Société d'Encouragement etc. in Paris einen Preis auf die Erfindung eines zweckmäßigeren und minder nachtheiligen Verfahrens setzte.

Manche belegte Spiegel bekommen nach einiger Zeit sogenannte Stock- u. Stanniolflecken, die besonders dann häufiger erscheinen, wenn das Zinn nicht rein war, oder die Spiegel feucht hängen. Diese Erscheinung ist einer theilweisen Oxidation zuzuschreiben, die man bisher noch nicht zu verhindern wußte.

tes Kupferblech damit in Berührung, so wird metallisches Quecksilber auf der Oberfläche desselben abgesetzt. Diejenigen, welche im Wasser löslich sind, lösen sich in Salpetersäure auf und durch Kupfer läßt sich dann auch in diesen Auflösungen die Gegenwart des Quecksilbers darthun.

Kocht man ein Quecksilbersalz mit Zinnchlorür in Salzsäure, so wird es zersetzt und das Quecksilber wird als Metall frei, indem es in kleinen Kügelchen erscheint.

Die Drydulsalze lassen sich leicht von den Drydsalzen unterscheiden. Von letzteren kennt man sehr viele; es giebt basische, neutrale und saure, so wie auch ammoniakalische Doppelsalze. Die auflösblichen Quecksilberoxydsalze sind farblos, die unauflösblichen entweder auch farblos, oder gelb. Alle können schon in mäßiger Hitze sublimirt und zersetzt werden. Die fixen Alkalkalien fällen diese Salze gelb als Drydhydrate, das Ammoniak dagegen weiß. Ueberschüssiges Zinnchlorür fällt daraus metallisches Quecksilber. Ueberschüssiger Schwefelwasserstoff schlägt sie schwarz nieder; ebenso die schwefelwasserstoffsauren Alkalien, wenn sie im Ueberschuß genommen werden. Das Cyaneisenkalium fällt

Ein Amalgam von 1 Th. Zinn und 1 Th. gereinigtem Zinn mit 2 Th. Quecksilber wird zum Bestreichen der Reibzeuge von Elektrischen gebraucht. Nach Klenmayer's Vorschrift verfertigt man dasselbe, indem man Zinn und Zink zuerst zusammenschmelzt, dann ehe sie wieder erkalten mit dem Quecksilber zusammenmischt, und nun das Gemisch in eine hölzerne

sie weiß. Auflöslliche Chlormetalle fällen die Drydsalze nicht, wohl aber die Drydulsalze und zwar weiß.

Jodkalium erzeugt mit den Drydsalzen einen scharlachrothen Niederschlag, der in überschüssigem Jodkalium wieder auflösllich ist.

Die Quecksilberorydulsalze werden durch die fixen Alkalien als schwarzes Drydulhydrat; auch durch Ammoniak werden sie schwarz gefällt, aber nicht als Drydul, sondern als eine eigenthümliche Verbindung, die unter dem Namen von Hahnemanns auflösllichem Quecksilber bekannt ist. Schwefelwasserstoff und schwefelwasserstoffsäure Alkalien bilden schwarze Niederschläge, welche sehr fein zertheiltes Einfach-Schwefelquecksilber sind. Die Salzsäure und die Chloralkalimetalle fällen die Drydulsalze weiß; der Niederschlag (Quecksilberchlorür) ist in Ammoniak unauflösllich und wird schwarz, wenn er damit in Berührung kommt. Durch Jodkalium werden sie grünlich oder gelb gefällt, der Niederschlag aber zerfällt sich, wenn ein Überschuß des Fällungsmittels hinzukommt, und verwandelt sich in ein graues Pulver (sehr fein zertheiltes Quecksilber) und in rothes Quecksilberjodid, das sich im Jodkalium auflöst. Chromsaures Kali fällt die Drydsalze ziegelroth, und zwar besonders feurig, wenn die Flüssigkeiten sauer sind.

Die Auflösungen des Quecksilbers in Sauerstoffsäuren verhalten sich gegen Schwefelwasserstoff gerade wie die Quecksilber-Chloride, Bromide und Jodide. Es erzeugen sich nämlich damit weiße Niederschläge, die Verbindungen von Schwefelquecksilber und dem angewandten Salze sind.

Schwefelsaures Quecksilber. (Sulfate de Mercure).

2267. Man kennt mehrere Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Quecksilber. Wird Quecksilber mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnt worden, behandelt, so bildet sich ein wenig lösliches schwefelsaures Quecksilberorydul.

Erhitzt man Quecksilber mit einem Ueberschuß von concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich dagegen auflösliches schwefelsaures Quecksilberoryd, welches sich durch kaltes Wasser in ein basisches fast farbloses Salz zerlegt; kochendes Wasser dagegen erzeugt einen gelben Niederschlag, der als Minera stupida bekannt, ebenfalls ein basisches Salz ist.

Erhitzt man das schwefelsaure Drydsalz mit Wasser und Quecksilber, so wandelt es sich in Drydsalz um; mit Ammoniak bildet das schwefelsaure Dryd ein Doppelsalz.

Salpetersaures Quecksilberorydul. (Proto-nitrate de Mercure.)

2268. Es krystallisirt und wird bereitet, wenn man Quecksilber im Ueberschusse mit Salpetersäure behandelt. Bringt man das krystallisirte Salz mit kaltem Wasser zusammen, so fällt ein basisches Salz nieder und es bleibt ein saures Salz in Auflösung. Die basische Verbindung ist weiß. Das neutrale Salz ist sehr unbeständig, denn es verwandelt sich leicht in Drydsalz.

Man wendet das salpetersaure Drydul als Reagens für Salzsäure an, und bestimmt dieselbe sogar quantitativ dadurch, indem sich beim Zusammentreten mit salzsauren Salzen oder auflöselichen Chlormetallen ein ganz unlösliches Quecksilberchlorür erzeugt.

Das neutrale Salz enthält

Dona vor will noch zwei andere Verbindungen aufzudecken haben, von denen er die erste durch Behandlung neutralen Salzes mit kaltem Wasser und die zweite durch Behandlung desselben Salzes mit heißem Wasser erhielt. Wir halten diese Verbindungen aber nur für Gemische der bereits bekannten basischen Salze.

Hahnemanns lösliches Quecksilber. (Mercurius solubilis Hahnemanni.)

Mit diesem Namen bezeichnet man in den Apotheken einen Niederschlag, der durch Zugießen von Ammoniak in die Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht. Die graue zu Boden fallende Verbindung ist ein Doppelsalz.

Am besten bereitet man dasselbe, wenn man reines salpetersaures Drybul nimmt, es in mit Salpetersäure anzureichertem Wasser auflöst und dazu eine sehr verdünnte Ammoniak-Flüssigkeit gießt; es entsteht dann ein schwarzer Niederschlag *). Giebt man mehr Ammoniak hinzu, zur Bildung dieses Doppelsalzes erforderlich ist, so verwandelt sich der Niederschlag in ein graues sehr schweres Pulver, in welchem viel metallisches Quecksilber und etwas Quecksilberoxyd vorhanden ist. Die Flüssigkeit enthält ein saures Salz von Dryb und Ammoniak, welches mittelst des vorhandenen Ammoniaküberschusses auflöslich ist. Diese Reaction ist eine Folge der Einwirkung des Ammoniaks, welches das Drybul frei macht; dieses aber ist sehr unbeständig, sucht sich in Quecksilberoxyd und Quecksilber zu verwandeln, und so entsteht eine in Ammoniak lösliche Verbindung aus basischem salpetersaurem Quecksilberoxyd und Ammoniak.

Nach Stolze nimmt man 8 Th. krystallisiertes salpetersaures Quecksilberoxydul, übergießt es im fein zerriebenen Zustand mit 1 Th. Salpetersäure von 1.25 spec. Gew. und 80 Th. siedendem Wasser und setzt der vollkommen klaren Auflösung nach dem Erkalten 4 Th. Aequammoniak von 0.96 spec. Gew. zu, die vorher mit 8 Th. destill. Wasser verdünnt worden. Der entstehende schwarze Niederschlag beträgt 60 Procent des angewandten salpetersauren Quecksilberoxyduls; aus der abgeseihten Flüssigkeit schlägt ferner zugesetztes Ammoniak noch 15 Procent graues Pulver (Mercurius cinereus) nieder.

tropfenweise in salpetersaures Quecksilberoryd
man einen schwarzgrauen Niederschlag, der ein
tersaures Quecksilberorydul ist; sobald aber
salpetersaures Ammoniak enthält, so wird der
allmählig weiß und ist dann ein basisches
Ammoniak-Quecksilber. Sonach enthält das
sche Präparat ein veränderliches Gemenge von
den Salzen; das relative Verhältniß beider
mehr oder minder sauern Beschaffenheit der
Scheidet man das Ammoniaksalz vom basischen
salz, so findet man, daß ersteres besteht aus 4
berorydul = 92,2, 4 Ammoniak = 1,9 und 1
säure = 5,9, oder 1 At. salpetersaures Ammoni
Quecksilberorydul.

Salpetersaures Quecksilber. (Deu de mercure.)

2269. Es ist dem Drydulsalz einigerm
Abgedampft krystallisirt es, allein die erhaltenen
sind ein basisches Salz. Dieses Salz wird her
man das Quecksilber mit einem Ueberschusse von
säure kocht. Mit Ammoniak liefert es eine ähnli
weise Verbindung wie das Drydulsalz; bis zum
erhigt, zersetzt es sich in salpetrische Säure
stoff, indem rothes Dryd zurückbleibt.

Niederschlag. Wird das krystallisirte salpetersaure Salz mit Kochsalz und Wasser zusammen gerieben, so erhält man ein auflösliches rothes Pulver und Quecksilberchlorid in der Lösung. Dieser Versuch beweist, daß die Krystalle ein röthliches Salz sind.

Mengt man Quecksilberchlorid mit salpetersaurem Silber, so erhält man ein neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd, das jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden kann. Dieses neutrale Salz enthält

1 At. Quecksilberoxyd	=	1365,8	66,85
1 At. Salpetersäure	=	677,0	33,15
		<u>2042,8</u>	<u>100,0</u>

Das krystallisirbare Salz dagegen enthält 2 At. Quecksilberoxyd = 75,9 1 At. Salpetersäure = 18,9 und 4 At. Wasser = 5,2

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein grauweißer Niederschlag, der endlich schwarz erscheint, wenn das Gas im Ueberschusse angewendet wird. Durch lange fortgesetztes Ausfüllen wird jener weiße Niederschlag gelb. In der Hitze zerfällt er sich: man erhält Quecksilber, etwas Sulphurid, salpetersaure Dämpfe und Schwefelsäure. Es besteht derselbe aus 2 At. Einfach Schwefelquecksilber = 58,95 und 1 At. salpetersaures Quecksilberoxyd = 41,05.

Diese Verbindung ist besonders deshalb merkwürdig, weil sie neutrales wasserfreies salpetersaures Quecksilberoxyd enthält, was man bis jetzt noch nicht im isolirten Zustande darstellen konnte.

Ammoniacal salpetersaures Quecksilberoxyd und Ammoniacal.

Man erhält dieses Doppelsalz, wenn man das salpetersaure Drydsalz durch Ammoniacal fället. Mitscherlich d. J. fand es zusammengesetzt aus 3 At. Quecksilberoxyd = 81,53, 1 At. Ammoniacal = 4,68 und 2 At. Salpetersäure = 14,53.

Setzt man bei der Fällung einen Ammoniacalüberschuß zu, so löst sich ein Theil des Niederschlags wieder auf, und nach einiger Zeit wieder kleine Krystalle ab. Diese

Löslichkeit wird durch einen Zusatz von salpetersaurem Ammoniak noch bedeutend vermehrt. Dampft man das Ammoniak ab, so setzen sich gelbliche Krystalle ab, welche sehr wenig löslich sind; sie enthalten 2 At. Quecksilberoxyd = 75,4 4 At. Ammoniak = 5,80 und 1 At. Salpetersäure = 18,1 oder 1 At. salpetersaures Ammoniak u. 2 At. Quecksilberoxyd.

Chromsaures Quecksilberoxydul. (Chromate de protoxide de mercure.)

2270. Man bereitet dieses Salz mittelst Wechselzersetzung des chromsauren Kali's durch salpeters. Quecksilberoxydul; der Niederschlag ist orangeroth und sehr feurig, wenn die Auflösung sauer war, allein in diesem Falle bleibt auch noch etwas chromsaures Quecksilber aufgelöst. Im Wasser ist dieses Salz unauflöslich, auflöslich dagegen in Säuren. Man bereitet es Behufs der Darstellung des reinen Chromoxyduls. (2104).

Analyse Quecksilberhaltiger Körper.

2271. Das Quecksilber läßt sich seiner Flüchtigkeit wegen und weil es sich leicht aus seinen Verbindungen abzugrenzen läßt, ziemlich einfach quantitativ bestimmen. Es verdichtet sich bei der trocknen Destillation zu einem grauen Pulver, das sich leicht in Wasser auflöst.

metallisch aus seinen Auflösungen scheidet. Ist der quecksilberhaltige Körper aufgelöst, so kocht man die Auflösung mit Jinchlorür und Salzsäure. Es bildet sich dann ein grauer Niederschlag, der sich zu flüssigem Quecksilber vereinigt.

Sollte man auf diese Weise zugleich auch ein anderes Metall fällen, so darf man nur den Niederschlag nachher einer einfachen Destillation unterwerfen.

Hat man Quecksilberoxydhaltige Körper zu untersuchen, so darf man nur die Auflösung mittelst Kochsalz fällen, wodurch man das Quecksilber als unlösliches Chlorür erhält. Hierbei muß man aber einen Ueberschuß von Kochsalz vermeiden, denn es könnte dadurch leicht das Chlorür zum Theil wieder zersetzt werden, denn dieses wird durch gleichzeitige Einwirkung der Chloralkalimetalle und der Salzsäure in Quecksilber und Aethersublimat verwandelt. Vermeidet man daher die zu einem solchen Fehler führende Ursache, so ist das Verfahren sehr genau. Das erhaltene Chlorür ist wasserfrei und darf nur bei 100° getrocknet werden, ehe man es wägt.

Die Probe der Quecksilberminern auf trockenem Wege ist nicht der geringsten Schwierigkeit unterworfen. Entweder enthalten diese das Quecksilber metallisch oder als Sulfid. Im ersten Falle unterwirft man die Mineralien einer einfachen Destillation, im zweiten Fall aber fügt man Mercur oder kohlensaure Alkalien hinzu, um das Metall zu reduciren.

Man nimmt die Destillation in einer gläsernen beschlagenen oder auch thönernen Retorte mit langem Halse vor. Das zu prüfende Mineral wird gewogen und nun heftig erhitzt. Ist alles ausgetrieben, so schneidet man den Retortenhals ab, wägt ihn und nimmt das Quecksilber heraus. Um das Gewicht des Letztern zu erhalten, wägt man den leeren Hals zurück. Man kann auch an die Retortenmündung eine Vorlage bringen, und jenen ins Wasser tauchen. Befestigt man zugleich an den Hals ein leinenes Säckchen, so sammelt sich das Quecksilber darin.

Hat man Quecksilbersulfuride zu probiren, so schlägt man kohlensaure Alkalien, Aethalk oder Eisen zu. Auch durch

Kohle läßt sich das Schwefelquecksilber zersetzen; man wendet dieses Verfahren im Großen an. Mit Eisen geht die Zersetzung schon bei mäßiger Erhitzung vor sich. Es sind wenigstens 25 Prozent von diesem Metall nöthig, besser ist es immerhin die Quantität noch zu erhöhen. Man wendet am besten feine Eisenseilspäne an, indem man außerdem so lange feuern mußte; es bleibt Schwefeleisen als Rückstand und das Quecksilber destillirt über. Wendet man Kalk an, so nimmt man 25 Th. auf 100 Th. Schwefelquecksilber noch 12—15 Prozent Kohle. Hierbei bleibt Schwefelcalcium als Rückstand.

Will man ein Mineral auf seinen Zinnobergehalt probiren, so destillirt man es ohne Zuschlag in einer thönernen Retorte. Wird stark gefeuert, so sublimirt der Zinnober und verdichtet sich im Halse, der dann abgeschnitten und gemogen wird. Zuweilen erhält man auch metallisches Quecksilber, wenn das Mineral bituminös war.

Zusatz zu Anmerk. S. 579.

Prof. Wehrle zeigte neuerlich, daß Zinnober, der mit 1 Proz. Schwefelantimon vermischt und sublimirt wird, nach dem Zerreiben und Schlümmen braunroth erscheint, aber durch sorgfältiges Digeriren zuerst mit Schwefelsäurelösung und dann mit Salzsäure, dem schönsten chinesischen Zinnober nicht nur gleichkommt, sondern sogar noch an Schönheit der Farbe übertreffe. Wird der so zubereitete Zinnober mit Wasser, das $\frac{1}{4}$ Proz. Gallerte aufgelöst enthält, angemacht und ausgetrocknet, so behält er auch alle übrigen Eigenschaften des chinesischen Zinnobers.



Capitel XXI.

Silber. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Silber.

Syn. Lat. Argentum; Luna. Franz. Argent.

2272. Das Silber gehört zu den am längsten bekannten Metallen; es ist glänzend weiß und nimmt eine sehr harte Politur an. Seiner Härte nach steht es zwischen Kupfer und Gold; hinsichtlich seiner Dehnbarkeit steht es dem Golde nach. Durch öfter wiederholtes Drücken oder Ziehen verliert es seine Zähigkeit und muß zur Wiedergewinnung derselben ausgeglüht werden. Sein spec. Gewicht varirt zwischen 10,4 und 10,61 je nachdem es gegossen oder geschlagen ist. Es schmilzt bei ungefähr 20° Wedgw. und flüchtigt sich bei höheren Hitzgraden etwas, jedoch nur sehr wenig. Schmilzt man es in offenen Tiegeln, so verflüchtigt es sich zum Theil, denn man findet nachher im Ruche etwas davon. Vor dem Newmann'schen Knallgebläse geschmolzen verbreitet es grüne Dämpfe, die, wie es scheint, Silberoxyd enthalten. In verschlossenen Gefäßen sublimirt sich das Silber sehr merklich. Kann es nach dem Schmelzen langsam erkalten, so krystallisirt es; gießt man, nachdem es halb erstarrt ist, die noch flüssige Masse ab, so bekommt man im Rückstande vierseitige Pyramiden. Das Silber hat nur eine Oxydationsstufe, es scheint aber noch auf dem ein Unteroryd zu existiren. Es oxydirt sich nur sehr langsam, und wenn das polirte glänzende Silber, einige Zeit der Luft ausgesetzt, matt und schmutzig wird, so rührt

dieß von einer feinen Haut Schwefelsilber her, die sich bildet, wenn Schwefelwasserstoff damit in Berührung kommt.

Das geschmolzene Silber absorbirt Sauerstoff, giebt ihn aber beim Erkalten wieder ab. Gießt man noch flüssiges Silber ins Wasser, so entbindet sich Sauerstoff. Ist es mit etwas Kupfer legirt so verliert es diese Eigenschaft.

In keiner Temperatur zersezt das Silber das Wasser. Die oxydirenden Säuren z. B. die Salpetersäure oxydirt es; hierbei entbindet sich salpetriches Gas. Ist die Säure concentrirt, so ist die Reaction ungemein heftig. Von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen; die concentrirte Säure aber löst dieses Metall unter Entbindung von schweflichter Säure auf. Die Phosphorsäure greift es nicht an; dagegen löst es die Arseniksäure auf, indem sie sich in arsenichte Säure verwandelt. Die concentrirte kochende Salzsäure greift das Silber etwas an. Das Königswasser verwandelt es schnell in Chlorsilber. Ein Gemenge von Salzsäure und Arseniksäure wirkt sehr lebhaft auf das Silber ein: es bildet sich Chlorsilber und metallisches Arsen wird frei. Die Pflanzensäuren greifen das Silber nicht an.

Die Alkalien wirken nur äußerst schwach auf das Silber ein; schmelzt man aber Aetkali in einem Silberriegel, so nimmt es Silberoxyd und metallische Silbertheilchen auf, allein nur sehr wenig. Von Bleioxyd, Kupferoxyd und Manganoxyd wird es angegriffen. Der Schwefel verbindet

Außer den genannten Silberminern kennt man noch Silberamalgam, Graugültigerz, Silberhornerz, Tellurer, Jodsilber, Selen Silber, Schrifttellur, das Doppelsulfid von Schwefel und Kupfer, den silberhaltigen Bleiglanz, die sämmtlich zur Gewinnung des Silbers dienen.

Das gediegene Wismuth, Arsenik und Quecksilber sind theils auch silberhaltig. Man findet oft Silber in dem thonhaltigen Thon, der Kobalt und Nickel enthält.

Z u s a t z zu §. 2272.

Will man chemisch-reines Silber darstellen, so muß man stets es ausgewaschenes Chlorsilber entweder mit Potasche oder mit Aetzreduziren. Die Fälle, wo man chemisch-reines Silber braucht, kommen jedoch selten vor, und man kann sich zu den meisten Zwecken, seinem Silber begnügen, was man auf nassem oder auf trockenem Wege darstellt. Wir erwähnen hier nur der im Kleinen üblichen Methoden, da das eigentliche metallurgische Verfahren erst im folgenden Abschnitte beschrieben wird.

Zur Darstellung eines reinen Silbers werden gewöhnlich Legirungen desselben mit anderen Metallen, wie z. B. mit Kupfer oder mit Zinn angewendet. Man löst diese Legirungen in Salpetersäure auf, fällt sie entweder mit Kochsalz oder mit Kupfer. Im ersteren Falle erhält man Hornsilber, das auf die unter §. 2274 näher beschriebene Weise reduziert wird und chemisch-reines Silber liefert, wenn der Niederschlag vorher gehörig ausgewaschen worden, so daß er nicht durch Kupfersalz verunreinigt ist. Fället man mit Kupfer, so kann das gewonnene metallische Silber Spuren von Kupfer enthalten, die jedoch bei der meisten Anwendung des Silbers nicht in Betracht kommen. Selbst Blattsilber wird dieses von den Goldschlägern verarbeitet. Schmelzt man das gefällte Silber mit etwas Salpeter zusammen, so kann auch das Kupfer weggeschafft werden.

Das Silber wird zu den mannigfaltigsten Zwecken angewendet, werden daraus Geräthe aller Art, wie Löffel, Messer- und Gabeln, Schüsseln, Teller, Thee- und Kaffeekannen, Becher u. verfertigt, wird zu Draht und Blattsilber verarbeitet; kupferne Geräthschaften werden damit versilbert, die als plattirte Waaren in den Handel kommen; ferner zu Münzen gebraucht. In chemischen und pharmaceutischen Laboratorien wird es zu Gefäßen verwendet, die zur Darstellung mancher Apparate z. B. des Aepkall's unentbehrlich sind. Hierzu ist jedoch che-

niß reines Silber erforderlich. Zu feinen Gewichten wendet man Silber an, da Messinggewichte sich zu leicht oxydiren und dann unrichtig werden. Zur Versilberung von Holz und Metallen, zur Porzellan- und Glasmalerei wird ebenfalls viel Silber verwendet. Ferner wird dieses Metall mit Stahl legirt (S. 1700) und liefert dann Stahl in trefflicher Qualität; mit Nickel legirt, liefert es ein sehr dehnbares und fest Metallgemisch, welches viel weicher als das mit gleichen Theilen Kupfer legirte Silber ist. Die bekanntesten Silberpräparate sind das Knaßsilber und das salpetersaure Silber.

Zu Münzen und Geräthen wird das Silber stets mit Kupfer und zwar in veränderlichen Verhältnissen legirt, so daß in einer Mark von 16 Loth 1, 2, 3, 4 u. Loth Kupfer enthalten sind; diese Legirungen werden dann mit dem Namen 15, 14, 13, 12 u. löthiges Silber bezeichnet. Diese Versezung mit Kupfer hat theils den Zweck, ein wohlfeilere, theils besonders eine härtere, der Abnutzung leichter widerstehende Legirung herzustellen. Das zu Geräthen verarbeitete Silber hat gewöhnlich nicht unter 12 und nicht über 14 Loth feines Silber in der Mark. In jedem Lande bestehen besondere Verordnungen dethat, und der Staat führt selbst die Kontrolle darüber durch besonders dazu angestellte Beamte welche die Silberarbeiten, ehe sie in den Handel kommen, auf ihren Feinsilbergehalt probiren, und durch aufgedrückte Stempel (Silberprobe) den vorschriftsmäßigen Gehalt garantiren. Den verschiedenartigsten Gehalt findet man dagegen in den Silbermünzen; man münzt nämlich 2 bis 15löthiges Silber aus. Das Münzen beruht theils auf chemischen, theils auf mechanischen Operationen. Die ersteren, die hier einer besonderen Erwähnung verdienen, sind: 1) das Legiren des Silbers mit Kupfer: 2) das Probiren der darageßigten Legirungen:

Die Versilberung verschiedenartiger Waare aus Metall, Holz &c. ist sehr verschieden. Man unterscheidet chemische und mechanische Versilberung; erstere beruht auf der chemischen Verbindung des Silbers mit den zu versilbernden Körpern; die zweite besteht nur in der mechanischen Auflegung und bloßen Adhäsion des Silbers, und zwar gewöhnlich nur auf Holz, Papier, Gyps &c.

Die chemische Versilberung zerfällt wieder in die kalte und kalte, die erstere geschieht meistens nur auf Kupfer, Messing, Tombak und Bronze, und besteht darin: daß man die chemisch oder mechanisch sorgfältig gereinigte Metalloberfläche mit einem nicht zu weichen Silberamalgam überzieht, und dann den damit bedeckten Metallgegenstand unter einem gut ziehenden Ramin bis zur vollständigen Verdampfung des Quecksilbers erhitzt. Das so versilberte Metall wird dann in Wein- oder Weinsäurewasser weiß gesotten und nöthigenfalls polirt. Ist die Silberdecke nicht stark genug, so wiederholt man dasselbe Verfahren öfter. Soll der Silberüberzug noch stärker werden, so plattirt man das Metall. Zu dem Ende belegt man 4 Zoll dicke, gereinigte und polirte Kupferstäbe mit einer ungefähr 1/3 Zoll dicken Silberplatte entweder nur auf einer Seite oder ringsherum, je nachdem das Kupfer nur auf einer oder auf beiden Seiten plattirt werden soll. Im starken Feuer schmelzt man beide Metalle aneinander und walzt hierauf die Stäbe weiter zu Blech aus, um diesem dann jede beliebige Form geben zu können. Ganz ähnlich werden auch die weißen Iponischen Waaren versilbert. Es ist dieß die rauhe Versilberung und besteht darin, daß man eine runde Kupferstange von 1—1 1/2 Zoll Dicke zuerst reinigt (mit Bimsstein abschleift) und dann mit einem scharfen sägeförmigen Instrument der ganzen Oberfläche nach aufreißt. Die rauh geriffene Fläche wird hierauf mit dickem Blattsilber belegt, dieses mit dem Polirstahl oder Stein fest angerieben und nun bis zum Aneinanderschmelzen beider Metalle erhitzt. Der versilberte Kupferdraht, wird dann weiter zu feinerem Draht gezogen oder glatt gewalzt. Eiserne Waaren werden vorher verzinkt, weil sie die Silberplattirung nicht geradezu annehmen würden. Aus demselben Grunde müssen Eisenwaaren, die man mit Amalgam versilbern will, vorher mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer mit etwas Säureüberschuß überpinselt werden. Der sich bildende Kupferüberzug vermittelt dann die Verbindung des Silbers mit dem Eisen. Eine wohlfeilere aber schwächere Versilberung besteht darin, daß man ein Gemenge von 1 Th. durch Kupfer gefülltes Silber, 1 Th. reinen Salmiak 1 Th. Rochsalz, 1 Th. Zinkvitriol, 1 Th. Glasgalle und 1/16 Th. Aepfsublimat fein reibt, mit Wasser zu einem Brei anrührt,

und damit das blanke Kupfer überzieht, ausglüht und dann weiß setzt. Man wiederholt dieß Verfahren so oft bis die Versilberung gut genug ist. Die kalte Versilberung ist minder dauerhaft. Man erzeugt sie: 1) wenn man das gereinigte Kupfer mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilber bestreicht, wodurch dieses mit einer dünnen Quecksilberhaut überzieht, und hierauf in eine Auflösung von salpetersaurem Silber eintaucht. Es bildet sich nun ein Silberamalgam, welches man ausglüht; 2) eine noch minder dauerhafte Versilberung erhält man, wenn man das gereinigte Kupfer, Messing oder Bronze bis zum Erscheinen einer schönen Silberfarbe mit einem Pulver reibt, das entweder aus 1 Th. Silberpulver, 1 Th. Alaun und 6 Th. Weinstein, oder aus 3 Th. geschlämmter Kreide und 1 Th. salpetersaures Silber oder aus 1 Th. Chlorsilber, 2 Th. geschlämmter Kreide und 2 Th. Weinstein zusammengesetzt ist. Gewöhnlich befeuchtet man das Pulver mit etwas Salzwasser. Diese matte Versilberung wird gewöhnlich bei physikalischen und mathematischen Instrumenten in Anwendung gebracht.

Der Silbersud oder die nasse Versilberung besteht darin, daß man 1 1/4 Th. Hornsilber mit 4 Th. gereinigtem Weinstein und 4 Th. Kochsalz zusammen mengt, das zu versilbernde Metall mit Salpetersäure rein beist, hierauf in die kochende Auflösung jenes Gemenges bringt, und eine Viertelstunde lang darin läßt. Man kocht hierzu emaillirte eiserne Kessel.

Glas und Email versilbert man durch Auflegen von Blattsilber, das man fest anreibt und dann im Feuer anschmelzt und polirt.

Porzellan und glastirte Thonwaare wird versilbert, wenn man dieselben mit feinem Silberpulver, welches mit Spitz- oder Terpentinalöl angesetzt worden, bemalt, dann in den Muffel bringt.

mit Baumwolle fest andrückt und dann trocknen läßt. Diese Versilberung ist zwar matt, aber ziemlich haltbar; sie widersteht der Einwirkung der Bitterung gut und läßt sich dann behutsam waschen.

Die Leim- oder Glanzversilberung, welche man gewöhnlich auf Holz, Pappe etc. anwendet, die aber kein Wasser verträgt und überhaupt sehr schwach haftet, allein schön aussieht, ist folgende: man tränkt das Holz einigemal mit siedendem Pergamentleimwasser, überstreicht es dann mit einem Gemenge von Kreide oder Spanischweiß und Leimwasser und schleift diesen Anstrich nach dem Trocknen mit Schachtelhalmen ab. Hierauf wird es wiederholt mit schwachen Leimwasser überpinselt, und nach dem Trocknen mittelst eines mit Leinwand umwundenen Holzstäbchens polirt und geglättet. Nun wird der sogenannte Grund aufgestrichen, der aus fein geriebenem weißen Holus, Bleiweiß, Leimwasser und etwas reinem Wachs besteht. Ist dieser getrocknet, so bestreicht man ihn mit artem Weingeist, legt nun das Blattsilber darauf und drückt es mit Baumwolle gleichförmig an. Nach 24 Stunden adhärirt das Silber fest und kann dann mit einem Schatstein polirt werden. H. u. C.

(Ueber Versilberung s. Schubarth's Elemente Bd. I. 2te Abth. S. 396 und Weissner's Handbuch der allg. u. technischen Chemie Bd. 2. S. 943.)

Silberoxyd.

lat. Argentum oxydatum. Franz. Oxide d'argent.

2273. Das Silberoxyd ist olivengrün, geschmacklos und merklich im Wasser auflöslich. Erhitzt man es, so wird es noch vor dem Rothglühen vollkommen reduziert. Es ist eine starke Basis, welche sich mit allen Säuren verbindet und neutrale, ja selbst basisch reagirende Salze bildet. Das Silberoxyd besteht aus

1 At. Silber	1351,6	93,11
1 At. Sauerstoff	100,0	6,89
	<hr/> 1451,6	<hr/> 100,0

Wird dieses Oxyd längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, so wird es schwarz und reduziert sich. Mit den fixen Alkalien verbindet es sich nicht, löst sich aber in Ammoniak auf; durch alle brennbaren Körper und durch die meisten Metalle wird es reduziert. Da es sich so leicht im Lichte ersetzt, so läßt es sich nur sehr schwierig rein darstellen. Das Silber wird durch gewisse Oxyde oxydirt; besonders

Das Silberoryd bildet mit Wasser ein
ches man bei Fällung eines Silbersalzes mittel
hält. Es zerfällt sich dasselbe äusserst leicht und
zugleich sein Wasser und seinen Sauerstoff. U
her das reine Dryd darstellen, so muß man f
verfahren: man wäscht es sorgfältig aus und
gelinde, damit sich nur das Wasser verflüchtige

Chlorsilber. Hornsilber. Chlorure

2274. Das auf nassem Wege dargestellte
weiß, flockig und sehr schwer; dem Sonnenlicht
schon dem gewöhnlichen Tageslichte ausgesetzt
violet durch theilweise Reduktion. Es entbind
indem sich etwas etwas Unterchlorid bildet. Br
ses Chlorid mit Ammoniak zusammen, so verw
in gewöhnliches Chlorsilber, welches sich auflöst,
fein zertheiltes Metall, das als Rückstand bleibt
lysen sollte man glauben, daß diese Veränderu
rides einen Irrthum bei der quantitativen Be
Silbers veranlassen könnte, allein man hat f
daß selbst von stark gefärbtem Chloride das
äusserst wenig Metall zurückläßt, daß dies bei
der Analysen keinen merklichen Eintrag thut.

Das Silberchlorid ist im Wasser und in
mit Ausnahme der Salzsäure unauflöslich: d

Sich schneiden läßt und von den Alten Hornsilber genannt wurde. Es sintert im geschmolzenen Zustande gerne durch die Thontiegel und verdampft beim Glühen in offenen Gefäßen.

Die reine Kohle reduziert dieses Chlorid nicht; dagegen wird es vom Wasserstoff leicht in Metall verwandelt und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn dieses Gas im Momente, wo es frei wird, damit in Berührung kommt. Die Kohle kann es ebenfalls reduzieren, wenn zugleich Wasserdämpfe mitwirken; es bildet sich dann Salzsäure und das Silber bleibt als reduziertes Metall zurück. Gewöhnliche Kohle reduziert zuweilen auch schon das Chlorid, allein nur wenn sie Wasserstoff enthält.

Viele Metalle reduzieren das Chlorsilber; die fixen ägenden und kohlen sauren Alkalien zerlegen es auf trockenem Wege.

Selbst im geschmolzenen Zustande löst sich dieses Chlorid noch in Ammoniak auf; besonders schnell aber, wenn es noch hydratisch ist. Die Auflösung ist farblos und der Luft ausgesetzt, krystallisirt das Chlorsilber in farblosen durchsichtigen Prismen. Dampft man die Auflösung dagegen kochend ab, so bildet sich Knallsilber in opalisirenden Schuppen. Sättigt man das Ammoniak durch eine Säure, so fällt Chlorsilber wieder nieder.

Das Chlorsilber löst sich auch auf nassem Wege in den unterschwefelsauren Salzen auf und bildet Doppelsalze damit.

Es löst sich ferner in den Chloralkalimetallen auf und bildet damit Doppelschloride, die man aber noch wenig kennt. Man hat bei Analysen darauf Rücksicht zu nehmen; da aber diese Doppelschloride durch Wasser zerlegt werden, besonders aber durch ein mit Salpetersäure angesäuertes Wasser, so muß man das Silber stets aus verdünnten sauren Auflösungen durch Kochsalz fällen. Das Chlorsilber enthält 1 At. Silber = 1351,6 und 2 At. Chlor = 442,6 oder in 100 Th. 75,33 S. u. 24,67 Ch.

Um das Hornsilber zu reduzieren, schmelzt man es gewöhnlich mit kohlen saurem Kali. Vorher muß es wohl ge-

trocknet werden, und dann erst kann man es im Tiegel mit Pottasche schmelzen; es findet sich nachher theils als König, theils als feine Körner am Tiegel hängend, reducirt. Man mischt beide Körper vorher innig, denn unterläßt man dies, so kann ein Theil des Silberchlorides durch den Tiegel gehen. Um jedoch allen möglichen Verlust zu vermeiden, trinkt man die Tiegel vorher mit Del und bestäubt sie mit fettem saurem Natron, bevor man das Gemenge einträgt.

Im Großen reducirt man das Chlor Silber durch Kohlenkalk oder durch die Hälfte seines Gewichtes kohlensauren Kalk.

Man kann ungefähr 20 Prozent Kalk und 4 Prozent Kohle anwenden; letztere ist nicht unumgänglich nothwendig, die Reduction wird nur dadurch beschleunigt. Man reibt das trockne Chlor Silber mit frischgebranntem Kalk zusammen und schmelzt es dann; das sich bildende Chlorcalcium schmilzt sehr leicht und fließt ohne aufzuschäumen. Es bleibt bei diesem Verfahren kein Silber weder in der Masse noch am dem Tiegel hängen *).

Das Chlor Silber wird auch durch Zink und durch Wasserstoff im Augenblick der Entbindung desselben reducirt. Zu dem Ende bringt man gefälltes Zink mit dem Horn Silber in schwefelsaures Wasser. Das Zink löst sich auf und es bleibt das Silber dann sehr rein metallisch zurück. Statt Zink kann man auch Eisen nehmen, und man braucht selbst nicht einmal

Das Chlor Silber kommt häufig in den Silbergruben auch findet man es im eisenhaltigen Tone eingesprengt. krystallisiert in Würfeln und ist als Silberhornerz best. Seine Mischung ist genau wie die des künstlich darstellten; man analysirt es mittelst Ammoniak, das das Silber von den erdigen Theilen in der Wärme leicht scheidet. ammoniakalische Auflösung wird dann durch Salpetersäure gefällt. Man kann auch das silberhaltige Mineral mit schwarzem Fluß schmelzen. Der nasse Weg verdient den Vorzug.

Man gebraucht das Chlor Silber zur Darstellung eines reinen Silbers und zur kalten Versilberung.

Brom Silber. (Bromure d'argent.)

2275. Es gleicht dem Chlor Silber vollkommen und ist dieses unauflöslich, schmelzbar, zerfällt sich im Feuer und wird auch von Ammoniak aufgelöst. Es bildet bei der Fällung einen käsigen Niederschlag, der aber nicht ist und deshalb leicht vom Chlor Silber unterschieden werden kann, wenn man beide neben einander stellt. Die Salpetersäure wirkt selbst in der Siedhize kaum darauf ein; so die Salpetersäure. Dieses Bromid enthält 1 Atom Silber = 1351,6 u. 2 At. Brom = 978,5 oder in 100 Th. 5. u. 42 Br.

Da das Chlor, Jod und Brom öfters miteinander vorkommen, so wollen wir hier eine bei Analysen anwendbare Untersuchungsmethode beschreiben. Man fällt die Auflösungen, in welchen sich die Stoffe befinden, mit Silberauflösung, den Niederschlag, der Chlor-, Brom- und Jod Silber enthält, wäscht aus und behandelt ihn mit Ammoniak, der die Silber Salze auflöst und das Silber zurückläßt. Aus der Auflösung fällt man das Chlor- und Brom Silber wieder durch Salpetersäure, wäscht diese aus, trocknet und wägt sie. Hieraus wird das Gemenge durch Wasserstoff reduziert und das reine Silber gewogen. Hat man das Gesamtgewicht

Chlor Silber, man nimmt aber gerne etwas mehr von Ziegler's (L. Berzelius's) (in d. Schmelz. Bd. 2. S. 384.) u. n. G.

Es läßt sich nicht gleich dem Dryde durch die Hitze zersetzen, durch Rösten an der Luft verwandelt es sich in schweflichte Säure und reines Silber. Es kann mehrere Metalle leicht reduzirt werden; hierher gehört das Eisen, Blei, Kupfer etc., überhaupt alle Metalle die Silberoxyd reduziren. Die Säuren wirken auch auf fest Sulphurid wie auf metallisches Silber; selbst die konzentrirte kochende Salzsäure zersetzt es, indem sich Schwefelwasserstoff entwickelt, und Chlorsilber bildet. Es verbindet sich mit vielen Schwefelmetallen, ja selbst mit den Schwefelalkalimetallen auf trockenem Wege, und besteht aus 1 At. Silber = 87,05 mit 1 At. Schwefel = 12,95.

Da das Silber dem schwefelhaltigen Schwefelwasserstoff, ren Ammoniak den Schwefel entzieht, so schwärzen sich die erhaltigen Gefäße, wenn sie den Dämpfen dieses Körpers ausgesetzt sind. Silberne Gegenstände, die in Kloaken len, verwandeln sich in Schwefelsilber. Silberne Löffel, mit man Eyer umrührt, die schon etwas riechen, schwärzen sich ebenfalls. Selbst in der Luft verliert das Silber allmählich seine silberweiße Farbe und Glanz, wird gelblich und unter Umständen selbst braun und schwarz *). Gewöhnlich reinigt man silberne Gefäße etc. vom Schwefelsilber durch rein mechanische Mittel z. B. durch Reiben mit gelämmter Kreide, Kalk oder Knochenasche; dieß geht zwar nur gut bei glatten Gegenständen, hat man aber Silberarbeiten von erhabener oder vertiefter Arbeit, so muß man chemische Mittel anwenden. Man kann die zu reinigenden Gegenstände entweder mit kochender Salzsäure behandeln, oder sie nach Berzelius mit einer Auflösung von mineralischem Chamäleon zusammenbringen.

Das Schwefelsilber spielt bei der Verfertigung der Silberarbeiten eine Rolle. Es sind dieß gravirte Silber-

*) Künstlich bereitetes Schwefelsilber erhält man im Großen bei der frühzeitig häufiger üblichen Methode das Gold aus dem Silber durch Schwefelung des Letzteren zu scheiden. Es bildet sich größtentheils Schwefelsilber, während ein sehr goldreicher König sich niederschlägt, der auf nassem Wege dann vom Gold getrennt wird. Diese Goldscheidung wird gegenwärtig noch auf den Dörfern am Unterharz und in Sachsen angewendet. H. u. E.

berarbeiten, deren Vertiefungen mit einem Leig aus Schwefel, Blei und Antimon ausgefüllt werden.

Indem man das Stück ins Feuer bringt, bilden Sulphuride von Spießglanz und Blei; zugleich entsteht auch Schwefelsilber, das sich sehr dauerhaft in der Höhle der gravirten Arbeit befestigt. Dieser Fabrikationszweig! sonst in Italien sehr stark betrieben wurde, kommt neuerlich in Europa wieder in Aufnahme. Er stammt ursprünglich aus dem Orient her.

Rothgültigerz. (Argent rouge.)

2278. Mit diesem Namen bezeichnet man eine wichtige Silberminer, die gewöhnlich alle Silbererze begleitet. Es ist ein Schwefelsilber, welches mit anderen Schwefelmetallen, am häufigsten mit Schwefelantimon oder Schwefelarsenik verbunden ist. Das antimonialische Rothgültigerz besteht aus:

3 Mt. Silber	58,9	oder 1 Mt. Schwefelantimon
2 Mt. Spießglanz	23,4	3 Mt. Schwefelsilber
6 Mt. Schwefel	17,7	
<hr/>		
100,0		

Es krystallisirt gewöhnlich in sechseckigen Säulen mit flächiger Zuspizung. Die Grundform ist ein stumpfes Rhomboeder. Es ist spröde, hat einen glasigen Bruch und ist

sättigt und durch ein Barytsalz die vorhandene Schwefelsäure daraus gefällt. Das Gemenge von Schwefel und Monorhodium wird dunkelrothglühend mit Wasserstoffgas in Verbindung gebracht, wodurch der Schwefel fortgeschafft und Antimon zu Metall reducirt wird. Den sich bildenden Schwefelwasserstoff leitet man in eine Kupferauflösung, durch Schwefelkupfer erzeugt wird, das den Rest des Schwefels enthält.

Selen Silber. (Sélénium d'argent.)

2279. Das Silber wird durch Seldendämpfe geschwärzt; setzt man aber das Metall mit einem Selenüberschusse, so vereinigen sich beide unter starker Erhitzung und es bildet eine leichtflüssige Masse, aus der sich das überschüssige Selen durch Destillation leicht abscheiden läßt. Das Selen Silber ist grau und schmilzt schon unterhalb der Rothgluth. Es ist etwas dehnbar; vor dem Löthrohr verflücht es etwas Selen und wird schwerer schmelzbar und dehnbarer, indem das Korn leicht platt schlagen läßt.

Leitet man Selenwasserstoffgas in eine Silberauflösung, fällt schwarzes Selen Silber nieder, welches beim Trocknen aschgrau wird. Vor dem Löthrohr erhitzt, verliert diese Verbindung wenig Selen. Diesem Verhalten nach zu urtheilen, scheinen zwei Silberselenide zu existiren.

Phosphor Silber. (Phosphure d'argent.)

2280. Die Geschichte dieser Verbindung lehrt uns, daß keine scheinbar undankbare Untersuchung zu wissenschaftlichen Entdeckungen führen kann, wenn man überhaupt sorgfältig und genau beobachtet. Es giebt vielleicht weniger so einförmige Resultate, als diejenigen, welche Pelletier der Vater erhalten hat, als er die Metalle mit Phosphor verbinden suchte, und doch bieten ihm seine Beobachtungen bei Vereinigung des Phosphors mit Silber einen aufmerksamen Umstand dar.

Glüht man Silber roth und wirft dann Phosphorstückchen in den Tiegel, so verbinden sich beide Körper und das

Phosphorsilber schmilzt. Man giebt nun Phosphor bis zur Sättigung hinzu, und sobald die Masse ganz ruhig fließt, nimmt man den Tiegel vom Feuer. Beobachtet man nun das Phosphormetall beim Erkalten genau, so entbindet sich im Moment des Erstarrens eine Menge Phosphor, der in lebhafter Flamme brennt. Die Oberfläche des Phosphorsilbers wird warzenartig. Es nimmt sonach das Silber in der Hitze mehr Phosphor auf, als es bei gewöhnlicher Temperatur behalten kann. Vergleicht man diese Erscheinung mit der des Spragens, so darf man daraus wohl schließen, daß das Silber und vielleicht noch andere Metalle in der Hitze mit elektrischen oder chemischen Eigenschaften begabt werden, welche sie in gewöhnlicher Temperatur nicht haben. Die Mischung des in der Hitze sich bildenden Phosphorsilbers kennt man noch nicht; das nach dem Erkalten zurückbleibende enthält 2 At. Silber = 87,3 und 1 At. Phosphor = 12,7.

Dieses Phosphorsilber ist körnig, krystallinisch, weiß, spröde, läßt sich mit dem Messer ritzen, und giebt, wenn es auf der Klapelle abgetrieben wird, ein sehr reines Silberblech.

Arseniksilber. (Arséniure d'argent)

2281. Das Arseniksilber ist gelblichweiß und spröde. Im Feuer verliert es einen Theil Arsenik, aber es bleibt

er freiwilligen Verdunstung überläßt. Das Silberoxyd schwarz, glimmerartig und haftet fest an dem Glase. Das Präparat trocken ist, detonirt es bei der geringsten Berührung mit furchtbarer Gewalt. Selbst unter Wasser detonirt es, jedoch minder leicht, allein immer noch, daß man es vorsichtig behandeln muß.

Noch schneller kann dieses Knallsilber bereitet werden, wenn man Ammoniak in ein Silbersalz gießt und dann Kali zusetzt; es bildet sich dann sogleich und fällt als Niederschlag zu Boden. Man süßt diesen Niederschlag aus, zertheilt ihn dann in sehr kleine Portionen auf Filtrirpapier und trocknet darauf.

Dieses Knallsilber ist eines der am meisten detonirensfähigen Silberverbindungen; man muß es deshalb nur mit äußerster Vorsicht behandeln, und darf es, sobald es einmal trocken ist, nicht mehr berühren, wenn man es detoniren lassen will. Dieses Knallsilber ist in Ammoniak löslich; stellt man die Lösung an die Luft, so dunstet sie ab und hinterläßt glänzende Häutchen. Die Säuren verhalten sich gegen das Knallsilber, wie gegen das Knallsilberplatin. Die von Berzelius über letzteres angestellten Versuche haben die von Berzelius über das Knallsilber gemachten Beobachtungen vollkommen bestätigt. Die Salzsäure verwandelt es plötzlich in Chlorsilber und Salmiak; der Schwefelwasserstoff in Schwefelsilber und schwefelwasserstoffsaures Ammoniak; die Salpetersäure in salpetersaures Silber und Ammoniak; zu- und entbindet die letztere Säure auch Stickstoff.

Es ist demnach noch zu entscheiden, ob das Knallsilber eine einfache oder eine ammoniakalische Stickstoffverbindung ist, oder ob die durch Schwefelsäure bewirkte Stickstoffentbindung nur scheinbar, es als eine Ammoniakverbindung zu betrachten. Um diese Frage zu beantworten, brauchte man nur zu untersuchen, wieviel ein bekanntes Gewicht Knallsilber bei der Zersetzung mit Salzsäure, Chlorsilber und Salmiak giebt.

Silbersalze.

2283. Die Silbersalze sind farblos, wenn sie neutral sind, oder wenn die Säuren nicht selbst schon gefärbt sind. Basische

Silbersalze sind gefärbt, und zwar gelblich. Es giebt silberliche Silbersalze, die vollkommen neutral sind, was beweist, daß das Silberoxyd eine starke Basis ist. Vom Fällenden sie theilweise reducirt, und besonders leicht die löslichen Salze. Das Oxyd reducirt sich und das Silber ist schwarz. Durch Hitze und durch Brennbare werden alle Silbersalze reducirt.

Alle Silbersalze werden durch Salzsäure und Chloride, nicht aber durch die chlorsauren Salze. Chlor fällt sie nur theilweise. Es bildet sich ein lösliches Chlorid, während Sauerstoff sich entbindet, chlorsaures Salz bildet, welches aufgelöst bleibt. In Alkalien fällen das Silber als braunes Oxydhydrat. Kohlensauren hingegen fällen weißes kohlensaures Silber. Das Ammoniak erzeugt keinen Niederschlag. Die phosphorsauren Alkalien fällen das Silber eibottergelb, die arseniksauren Salze rothbraun, die arseniksauren aber hellgelb, chromsauren schön roth und das Cyaneisenkalium weiß.

Mehrere Metalle reduciren die Silbersalze. Zinn fällen es rein als krystallinisches mattweißes Pulver, das Quecksilber hingegen bildet beim Fällenden ein Amalgam mit ihm; auch das schwefelsaure Eisenoxydul fällt es aus seinen Auflösungen.

Schwefelsaures Silber. (Sulfate d'arg.)

men. Da es sich im schwefelsäurehaltigen Wasser leichter auflöst, so bedient man sich dieses Mittels, um es in regelmäßigen Krystallen darzustellen. Ist das schwefelsaure Silber mit Kupfervitriol gemengt, und wendet man konzentrirte Schwefelsäure an, so löst sich das erstere gänzlich auf, während das zweite sich zum Theil absetzt. Der umgekehrte Fall tritt ein, wenn man verdünnte Schwefelsäure anwendet. Das schwefelsaure Silber läßt sich leicht zur Trockne abdampfen, allein bei etwas zu starker Hitze wird es vollständig reduziert.

Das schwefelsaure Silber spielt eine wichtige Rolle beim Feinmachen oder Affiniren der edlen Metalle, da es in Schwefelsäure auflöslich ist, wogegen das Gold dem Angriff dieser Säure, selbst wenn sie höchst konzentriert ist, gänzlich widersteht.

Schwefelsaures Silber-Ammoniak. Man erhält dieses Salz, wenn man Ammoniak mit schwefelsaurem Silber mischt, oder auch, und zwar noch leichter, wenn man schwefels. Silber in Ammoniak auflöst. Es krystallisirt beim Erkalten und ist zusammengesetzt aus 1 At. Schwefelsäure = 21,60, 1 At. Silberoxyd = 60,65 und 8 At. Ammoniak = 19,40.

Unterschweflichtsaures Silber. (Hyposulphite d'argent.

2285. Man erhält dieses Salz, wenn man salpetersaures Silber durch ein auflösliches unterschweflichtsaures Salz fället. Man muß letzteres nur nach und nach hinzugeben und einen Ueberschuß von salpetersaurem Silber in der Flüssigkeit lassen. Der entstehende Niederschlag ist schmutzig grau, flockig und neutrales unterschweflichtsaures Silber. Dieses Salz ist ziemlich wenig löslich; die Auflösung wird weder durch die Chloride noch durch die Salzsäure getrübt. Es verwandelt sich schnell in schwefelsaures Silber und in Schwefelsilber.

Es existiren viele unterschweflichtsaure Doppelsalze von Silberoxyd mit andern Basen, deren Natur Ampère allein richtig erkannt hat.

Salpetersaures Silber.

(Höllenstein, Silberalpeter. Lat. *Argentum nitricum*. *Lapis infernalis*. Franz. *Nitrate d'argent*. *Pierre infernale*.)

2286. Das salpetersaure Silber wurde unter den Silbersalzen am genauesten untersucht, sowohl wegen seiner häufigen Anwendung als Reagenz, als wegen seines medizinischen Gebrauchs und weil es sonst beim Scheiden des Goldes vom Silber eine wichtige Rolle spielte. Es ist in einem gleichen Gewichte kalten und in weit weniger kochendem Wasser auflöslich, erfordert aber 10 Th. Alkohol zur Auflösung. Es krystallisirt in vier- und sechsseitigen Tafeln. Dem Lichte ausgesetzt schwärzt es sich, und mit brennbaren Körpern in Berührung gebracht, zersetzt es sich sehr leicht. Es ätzt die Haut und erzeugt schwarze Flecken darauf, welche vom reduzirten Silber herrühren. In der Hitze schmilzt es ohne eine Zersetzung zu erleiden und erstarrt beim Erkalten zu einer undurchsichtigen, faserigen und gelblichen Masse, welche in Stängel geformt als Höllenstein bekannt ist. Gewöhnlich ist dieser schwarz, weil man ihn in eiserne Formen gießt, wodurch das salpetersaure Salz auf der Oberfläche reduzirt wird und diese schwärzt. Erhitzt man dasselbe, nachdem es zum Flusse gekommen, noch stärker, so zerfällt es sich vollständig in salpetrische Säure. Sauerstoffgas

upfer und bildet entweder freies Kupferoxyd oder mindestens ein unauflösliches basisches Kupfersalz. Man löst nun die Masse in Wasser auf, und hat dann in der Auflösung ein salpetersaures Silber. Sollte diese noch blau gefärbt seyn, so dampft man aufs Neue ab. Man kann diese Operation in einer Phiole mit flachem Boden vornehmen. Das unauflösliche Kupferoxyd wird wiederaufgelöst und auf Silber untersucht, weil es leicht davon enthalten kann *). Am einfachsten läßt sich das Silber durch einen hineingestellten Kupferstab wieder abscheiden. Im Großen hängt man in der Auflösung altes Leinenzeug, in welches sich das Silber löset, und die, nachher verbrannt, in der Asche das Silber wiedergeben.

Man kann auch, um das Silber rein zu erhalten, es nach der Auflösung durch Salzsäure fällen und das erhaltene Chlorid mit kohlensaurem Natron oder Natrium reduciren **).

*) Dieses einfache Verfahren, reines salpetersaures Silber aus kupferhaltigem Silber darzustellen, wurde zuerst von Trautwein empfohlen (J. Schweigers Journ. für Ch. u. Phys. Bd 27. S. 106). Wir erwähnen hier der dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln etwas ausführlicher. Ist das Silber aufgelöst und wieder zur Trockne abgedunstet, so giebt man die Masse in einen Porzellantiegel, oder in einen eisernen Kessel und schmelzt das grün gefärbte Salz so lange bei gelinder Hitze, als noch ein Aufdrausen und Entweichen von Salpetergas statt findet, und bis die nach und nach schwarzbraun sich färbende, bloß noch einzelne Salpetergasbläschen aufsteigende Masse sich mit einem Silberhäutchen bedeckt; dies ist das Kennzeichen, daß alles salpetersaure Kupfer zerlegt ist, und schon die Zerlegung des Silbers beginnt. Man entfernt nun den Tiegel schnell vom Feuer, löst die Masse, nachdem sie in einem ermäßigten Mörser angesetzt und wieder erkaltet ist, in destillirtem Wasser auf, und scheidet die Auflösung vom Kupferoxyde durch Filtriren. Die klare kupferfreie Auflösung wird hierauf entweder zur Krystallisation oder, wenn Höllenstein bereitet werden soll, zur Trockne abgedunstet, und dann in einem porzellanenen oder besser in einem plattinenen Gefäße so lange, unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe erhitzt, bis die Masse ruhig fließt; sie ist nun entwässert und wird in mit Oel ausgestrichenen Messingformen gegossen. Laßt man die Masse länger als bis zum ruhigen Fließen der Hitze ausgesetzt, so reducirt sich Silber; unterbricht man aber das erste und zweite Schmelzen zu bald, so erhält der Höllenstein im ersten Fall keine weiße Farbe, und wird im zweiten Fall nicht so fest und scheidet sich als der gehörig geschmolzene. N. u. G.

**) Das salpetersaure Silber wird als äußerst empfindliches Reagens auf Salzsäure und auf Chlor überhaupt angewendet, wenn dieses nicht als Chloräure vor-

Salpetersaures Silberammoniak. Man erhält dieses Salz durch Vereinigung des Ammoniaks mit salpetersaurem Silber. Es krystallisirt ziemlich leicht, ist leicht löslich und besteht aus 1 At. Salpetersäure 26,4 1 At. Silberoxyd 55,0 und 1 At. Ammoniak 18,0.

Arseniksaures Silber. (Arséniate d'argent)

2287. Das arseniksaure Silber ist braun, im Wasser unlöslich, auflöslich aber in Arsenik- und Salpetersäure. Man erhält es durch doppelte Wahlverwandtschaft. Es enthält 3 At. Silberoxyd = 72,9 und 3 At. Arseniksäure =

handen ist, in welchem Falle es durch Silberauflösung nicht angereicht wird. Man so braucht man auch dieses Salz zur quantitativen Bestimmung des Silbers oder des Chlors. Auch um die Anwesenheit sehr geringer Mengen organ. Subst. im Wasser zu entdecken, wird dieses Salz als Reagens angewendet. Giebt man eine Auflösung in solches Wasser, so färbt es sich bald im Sonnenlicht purpurroth oder bräunlich schwarz, wenn organische Substanzen vorhanden waren. Giebt man die nach einigen Tagen wieder wasserhell gewordene Flüssigkeit vom Niederschlage ab, und setzt sie aufs Neue dem Sonnenlichte aus, so bleibt sie nun klar, ein Zeichen, daß die organischen Stoffe heraus gefällt sind. In der Chirurgie wird es als Heilmittel angewendet, und zwar als Höhlenstein. Es ist auch ein antiseptisches Mittel, und eignet sich in dieser Hinsicht, um das Wasser gegen Fäulnis zu schützen. Wasser, das 1 Loth davon enthält, geräth nie in Fäulnis. Soll es gebraucht werden, so darf man nur das Silber durch Kochsalz herausfällen; das entstehende ammoniak. salpetersaure Natron ist beim Genuße ganz unschädlich. Aufgelöstes salpetersaures Silber schwärzt thierische und vegetabilische Subst. — (s. d. d. d.)

72,1. Im Feuer zerfällt es sich und bildet arsenichte Säure, freien Sauerstoff und Arseniksilber.

Arsenichtsaures Silber. (Arsénite d'argent.)

2288. Man erhält Zweibrittel-arsenichtsaures Silber, wenn man salpetersaures Silber durch ein arsenichtsaures Alkali zerlegt. Es ist ein gelbes allmählig grau werdendes Salz. Marcet empfahl diese Reaction als ein charakteristisches Erkennungsmittel der arsenichten Säure; man kann aber nur in wenigen Fällen davon Gebrauch machen, weil die Gegenwart von Chloriden und phosphorsauren Salzen die Reaction fast immer etwas verwickelt macht. Marcet wandte eine salpetersaure Silberauflösung an, die mit etwas Ammoniak versetzt war, und goß die arsenichte Säure tropfenweise in dieselbe. Es entstand dadurch eine gelbe Trübung, und bald setzte sich ein Niederschlag ab.

Phosphorsaures Silber. (Phosphate d'argent.)

2289. Es ist hellgelb und schwärzt sich am Lichte nach und nach. Im Wasser ist es nicht löslich, leicht auflöslich aber in Salpetersäure und Phosphorsäure. Durch Salzsäure wird es zerlegt. Es kann getrocknet und selbst ziemlich stark erhitzt werden, ohne daß sein Dryd sich zerlegt; allein durch die Einwirkung der Hitze verwandelt es sich in pyrophosphorsaures Silber.

Man erhält dieses gelbe Salz jedesmal, wenn man salpetersaures Silber durch das gewöhnliche phosphorsaure Natron zerlegt *). Es besteht aus 8 At. Silberoxyd = 82,99 und 3 At. Phosphorsäure = 17,01.

Pyrophosphorsaures Silber. (Pyrophosphate d'argent.)

2290. Berzelius zeigte, daß wenigstens drei Arten dieser Verbindung existiren.

*) Man benutzt diese Reaction zur Entdeckung der Phosphorsäure in auflöslichen phosphorsauren Salzen. H. u. E.

Doppeltpyrophosphorsaures Silber. Es bildet sich, wenn man aufgelöste Pyrophosphorsäure in aufgelöstes salpetersaures Silber gießt. Das erzeugte Salz wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser etwas zersezt. Es ist leicht schmelzbar, indem es schon bei 100° weich und halbflüssig wird. Bei höherer Temperatur kommt es vollkommen in den Fluß, indem es gleich Wasser fließt und bildet beim Wiedererstarren eine Masse, die krystallähnlich anseht und zerspringt. Dieses Salz besteht aus 1 At. Silberoxyd = 1451,6 und 1 At. Pyrophosphorsäure = 892,5 oder in 100 Th. aus 61,9 S. und 38,1 P.

Unterhalbpyrophosphorsaures Silber. Wird das noch feuchte saure Salz in kochendes Wasser gebracht, so schmilzt es augenblicklich zu einer grauen, klebrigen, terpentinähnlichen Masse zusammen. Durch diese Schmelzung verwandelt es sich in ein Salz, welches folgendermaßen zusammengesetzt ist. Es enthält nämlich 1 Atom Silberoxyd = 1451,6 und $\frac{1}{2}$ At. Pyrophosphorsäure = 669,2 oder in 100 Th. 70,9 S. u. 29,1 P.

Neutrales Salz. Man erhält es durch Zersezung einer Auflösung von neutralem salpetersaurem Silber mittelst pyrophosphorsaurem Natron. Wird der Niederschlag ausgewaschen, so erhält er durch Schmelzung ein emallartiges Ansehen. Es besteht dieses Salz aus 2 At. Silberoxyd = 2903,2 u. 1 At. Pyrophosphorsäure = 892,5 oder in 100 Th. 74,9 S. u. 25,1 P.

Borsaures Silber. (Borate d'argent.)

2292. Man erhält dieses Salz, wenn eine Borarauf-
lösung mittelst eines Silbersalzes vermöge doppelter Wahl-
erwandtschaft zersetzt wird. Das Produkt ist ein basisches
Salz, das als weißes, im Wasser wenig lösliches Pulver
erscheint. Dem Lichte ausgesetzt färbt es sich. Nach H.
Rose besteht es aus 76,9 Silberoxyd und 23,1 Borsaure.

Rose beobachtete bei Untersuchung dieses Salzes eine
merkwürdige Thatsache. Bringt man nämlich salpetersau-
res Silber mit einer sehr verdünnten Borarlösung zusam-
men, so erhält man einen Niederschlag von reinem Silber.
Dieses sonderbare Resultat ist jedoch nicht als eine isolirt
stehende Thatsache zu betrachten, denn wahrscheinlich würde
in ähnliche Erscheinungen bei allen Salzen wahrnehmen
lassen, welche gleich diesem durch sehr schwache Säuren oder
alkalisch gebildet werden.

Chromsaures Silber. (Chromate d'argent.)

2293. Das chromsaure Silber ist roth und stellt sich
verschiedenen Nuancen vom schwärzlich Rothen bis zum
harlachrothen dar. Im kalten Wasser ist es unauflöslich.
Gegen etwas löslich in heißem Wasser; von Säuren wird
aufgelöst. Mit Salzsäure zusammengebracht verwandelt
sich in Silberchlorid. Die Salpetersäure löst etwas von
dem Salze auf, das beim Abdampfen der Lösung wieder
auskrystallisirt. Die Krystalle sind stark glänzend und
roth dunkelfärbig. Im Feuer zersetzt sich das chromsaure
Silber in Chromoxyd und metallisches Silber.

Indem Mitscherlich dieses Salz in warmem Ammo-
niak auflöste, erhielt er gelbe Krystalle, welche ein Doppel-
salz von chromsaurem Silber und Ammoniak waren.

Silberlegirungen.

2294. Zinn bildet mit dem Silber eine blaulich weiße
harte Legirung, die im Feuer sich nur äußerst wenig zer-
setzt; durch theilweise Verflüchtigung des Zinns wird auch
das Silber mit fortgerissen.

Zinn und Silber verbinden sich in allen Theilen miteinander und bilden spröde Metallgemische von weißer Farbe. Schon sehr wenig Zinn kann das Silber spröden machen. Man kann beide Metalle wieder von einander trennen, wenn man sie mit so viel Quecksilberchlorid erhitzt, nöthig ist, um das Zinn in flüchtiges Chlorid zu verwandeln. Man raspelt zu dem Ende die Legirung, was mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte Nessler's Sublimat erhitzt nun das Gemenge in einem Tiegel so lange bis Dampf mehr fortgeht.

Silber und Antimon vereinigen sich leicht in dem Verhältniß miteinander. Die Legirung ist weiß, spröde und krystallisirt. In der Hitze zerfällt sie sich größtentheils, indem viel Antimon sich verflüchtigt; zuletzt bleibt da eine sehr beständige Legirung von geringem Antimongehalt zurück. Durch Calciniren an der Luft wird diese Legirung vollständig zerfällt, ebenso durch Schmelzen mit Eisen. In beiden Fällen oxydirt sich das Antimon.

Man findet diese Verbindung als Antimon Silber der Natur. Es ist ein ziemlich seltenes Mineral, in Spanien bei Guadalcanal und in Würtemberg in der Gegend von Wenzelsau vorkommt *). Es ist gelblich weiß, krystallisirt in Würfeln. Spez. Gew. = 9,4 enthält 2 At. Silber = 2702 und 1 At. Antimon = 120 in 100 Th. 77 S. u. 23 A.

Durch Salznation erleiden diese Legirungen eine Gerz, indem das Kupfer sich oxydirt; zugleich bildet sich auch stets etwas Silberoxyd.

Im Allgemeinen dehnen sich die Legirungen von Kupfer Silber aus, indem sie sich bilden; wenigstens findet dieß in Münzlegirungen statt.

Die französischen Silbermünzen, die seit der Einführung des neuen Münzsystems geprägt werden, enthalten gängig 188 Silber und 188 Kupfer; man drückt die Gehalt einfach durch den Bruch 188 aus. Die kleine demünze hat nur einen Gehalt von 188. Von den arbeitern wird das silberne Geräthe von zweierlei geliefert und zwar von 188 die Servicegegenstände von 188 die Schmucksachen.

Blei und Silber verbinden sich in allen Verhältnissen an der. Diese Legirungen sind spröde und werden durch upellation vollkommen zersezt, indem das Blei sich oxyd und das Silber metallisch bleibt.

Auch Silber und Quecksilber vereinigen sich in allen Verhältnissen miteinander und zwar selbst in der Kälte.

Wenn das Quecksilber im Ueberschusse vorhanden ist, so wird das Amalgam flüssig, sondert sich aber in zwei Verbindungen, wenn man es durch Geseleder filtrirt. Es fließt durch das Leder auf eine ganz flüssige etwas quecksilberhaltige Verbindung, während ein festes Amalgam im Leder zurückbleibt; es ist krystallinisch körnig und weich.

Das Quecksilberamalgam kommt auch als Mineral vor und ist dann in Octaedern oder Dodekaedern krystallisirt. Durch Hitze zersezt es sich und es verflüchtigen sich dann das Quecksilber daraus.

Analyse silberhaltiger Körper.

2295. Es giebt wenige Metalle, welche sich so leicht als Silber erkennen lassen. In Salpetersäure aufgeworfen wird es durch Salzsäure oder durch Kochsalz als weißes Silberchlorid gefällt, das im Ammoniak auflöslich ist und im Lichte ausgezezt sich schwärzt. Durch Kupfer wird es

anfangenden Schmelzen erhitzt. Silberhaltigen gewöhnlich mit Salpetersäure behandelt und durch Salzsäure gefällt; auch kann man Königswasser behandeln, wobei dann Chlorstannid bleibt. Ein drittes Verfahren besteht darin, die silberhaltigen Substanzen auf der Kapelle zu probiren, dieß vorzugsweise das Probiren des Silberes bedient sich desselben hauptsächlich zur Bestimmung gehaltenes kupferhaltigen Silberes.

2296. Die Silberprobirkunst beruht auf der geringen Verwandtschaft dieses Metalls zum Blei, auf der Eigenschaft der aus Knochenasche verpöckelten, sich durch Metalloryde durchdringen von dem geschmolzenen Blei- und Wismuthoxyd zu sind *).

Das Blei, welches man beim Probiren des Silberes beifügt, dient nur zur Auflösung des Silberes, es hängt deshalb die Menge des zuzufügenden von der in der Legirung vorhandenen Kupfermenge ab. Erfahrung lehrte, daß 16 Th. Blei hinreichen, um Kupfer auf der Kapelle vollkommen abzutreiben. Will man nun, dieß als Norm an-

*) Außer der chemischen Probirmethode giebt es noch ein entscheidendes rein mechanisches Verfahren. Die Silberprob-

irgend eine Legirung nöthige Bleimenge nach der zu 16 Theilen und drei Theil Silber erforderlichen Quantität bezeichnen, so würde man immer ein falsches Resultat erhalten.

Es ist dieß eine Erscheinung komplizirter Art, welche Kenntniß mehrerer Erfahrungen voraussetzend, sich nur durch eine Kurve anschaulich darstellen läßt, welche durch in der Chemie überhaupt so häufig vortheilhaft anzuwendenden Interpolationsmethode gefunden werden kann.

Durch die Praxis allein und durch langes Suchen konnten die Punkte dieser Kurve, welche deren Natur bestimmen, nicht gefunden werden. Die von D'arcet in dieser Hinsicht angestellten Versuche lassen nichts zu wünschen übrig.

Im Jahr 1760 wendete man das Blei nur in zwei verschiedenen Verhältnissen an: nämlich 8 Th. für Silber von 0,50 Gehalt und 16 Th. für Silber von einem niedrigen Gehalt. Die Probirer kannten also nur diejenigen Blei-Legirungen, welche zur Bestimmung einiger Silbergehalte erforderlich sind. Ihre Resultate waren richtig, wenn sie es mit einer Legirung von 0,850, oder mit einer unter 0,850 zu thun hatten; sie bekamen dagegen kein richtiges Resultat für Legirungen von anderem Gehalte, denn die angewandte Bleimenge war zu groß.

Eine zur Untersuchung dieser wichtigen Frage ernannte Kommission der Akademie der Wissenschaften machte nach den vorausgegangenen Versuchen im Jahre 1765 die Tabelle bekannt, deren sich die Probirer seit langer Zeit bedienen.

Eine neue Reihe von Versuchen stellte D'arcet an, welche über die Legirungen des Silbers mit Kupfer, als auch mit genau bestimmten Mengen dieser Metalle, deren je eine für sich besonders auf die Kapelle gebracht wurden, wozu er in den Stand gesetzt ward, diese Tabelle zu verbessern und zu vervollständigen.

Ich versuchte die Kurve zu zeichnen, welche die wichtigsten Beobachtungen von D'arcet darstellt, und in der That stimmt zwischen den darin ausgeführten und denen von D'arcet angegebenen Zahlen, mit Ausnahme der Legirung von 0,850 eine vollkommene Uebereinstimmung statt. Diese Art könnte jetzt mit Nutzen wieder aufgenommen werden,

allein man müßte Legirungen nach genau bestimmten metrischen Verhältnissen machen und die Versuche, vor um den Gehalt von 1885 sehr vervielfältigen, bei w das Maximum sich findet. Folgende Tafel enthält a aus den Versuchen sich ergebenden Resultate, nebst der Interpolation durch die Kurve so genau als möglich bi

Legirung		durch Versuche bestimmt		durch die Kurve be	
Silber	Kupfer	Blei auf 1 Th. der Legirung.	Verhältniß des Kupfers zum Blei.	Blei auf 1 Th. der Legirung.	Verhältniß des Kupfers zum Blei.
1000	0	$\frac{1}{10}$	0	$\frac{1}{10}$	0
950	50	3	1:60	3	1:60
900	100	7	1:70	7	1:70
850	150	— —	— —	8,5	1:5
800	200	10	1:50	10	1:50
750	250	— —	— —	11	1:4
700	300	12	1:40	12	1:40
650	350	— —	— —	12,8	1:3
600	400	14	1:35	13,8	1:34
550	450	— —	— —	14,8	1:33
500	500	16 oder 17	1:52	15,1	1:30
450	550	— —	— —	15,6	1:28
400	600	16 oder 17	1:26,7	15,6	1:26
350	650	— —	— —	15,8	1:24
300	700	16 oder 17	1:22,9	15,7	1:22
250	750	— —	— —	16,4	1:20

ellen und eine etwas niedrigere Temperatur als beim Reiben des Bleis anwenden. Der Blick ist deutlicher und die Probe spritzt seltener, allein das Korn ist minder rund und bleibt zuweilen an der Kapelle hängen. Bergellius empfiehlt dagegen, daß das Wismuth vielmehr die Reigung Spritzen der Probe vermehre. Wie dem auch sey, so ist doch gewiß der hohe Preis des Wismuths die Anwendung desselben wahrscheinlich verhindern. Es dürfte daher wissenschaftliches Interesse als praktischen Nutzen gelten, wenn wir hier die Tabelle von Chaudet beifügen, in der die Curve entnommenen Zahlen.

Gehalt des Körp.		Zur Kupellation erforderliches Wismuth.			
		durch die Curve bestimmt		durch den Versuch bestimmt	
g Silber		Für 1 Th. der Legirung	Für 1 Th. Kupfer.	Für 1 Th. der Legirung	Für 1 Th. Kupfer.
1000	0,33	—	0,33	—	—
950	2	40	2	40	—
900	3,37	33,7	3	30	—
850	4,6	31	—	—	—
800	5,9	29,5	6	30	—
750	7,1	28,5	—	—	—
700	7,9	26,5	8	26,6	—
650	8,9	25,5	—	—	—
600	9,8	24,5	10	25	—
550	10,3	23	—	—	—
500	11	22	11	22	—
450	11,5	21	—	—	—
400	11,7	19,5	12	20	—
350	12,5	19,3	—	—	—
300	11,9	17	12	17	—
250	12,0	16	—	—	—
200	11,6	14,5	12	15	—
150	11,7	13,8	—	—	—
100	11,7	13	12	13,3	—
50	10,4	11	—	—	—
0	8	8	8	8	—

2298. Die Operation, wodurch der Probirer den Silbergehalt bestimmt, ist hinsichtlich der dabei anstretenden Erscheinungen sehr merkwürdig. Man wendet einen Ofen an, in welchem sich eine kleine horizontal stehende Muffel befindet. Die Muffel ist mit Löchern versehen, durch welche der zur Drydation der Metalle nöthige Luftstrom geht, den man durch Oeffnen oder Verschließen der Muffel willkürlich reguliren kann.

Sobald die Muffel so stark rothglüht, daß das Blei darin schmelzen kann, so stellt man die kleine Knochenmuffel tief hinein und legt die erforderliche Bleimenge darauf. Dieses rothglühend, so bringt man die probirende Legirung in Papier eingewickelt mitten auf das geschmolzene Blei. Das Papier entzündet sich und die Legirung löst sich auf. Die Drydation beginnt nun bald; das Blei raucht und die Kapelle absorbirt alles Dryd, was nicht als Dampf durch den Luftstrom fortgerissen wird. Die beständige Bewegung des geschmolzenen Blei's begünstigt dessen Drydation besonders, und die Legirung vermindert ihr Volum in dem Maße als das Blei sich oxydirt; anfangs ist das geschmolzene Blei auf der Oberfläche ganz flach, wird aber allmählig conver, und es zeigen sich eine Menge beweglicher runder Punkte auf dessen Oberfläche. Es sind diese geschmolzene Drydkügelchen, die sich fortwährend bilden, aber auch sogleich wieder absorbirt werden. Man sieht nun die

Die Silberprobe kann aus verschiedenen Ursachen misslingen. Zuweilen spritzt sie im Augenblick des Erstarrens; z. es tritt eine Art von Vegetation aus dem Korn hervor, wodurch oft sehr leicht ein Theil Silber aus der Kapelle herausgeschleudert wird. Sobald dagegen die Oberseite des Silberkorns matt und platt erscheint, so ist die Probe zu heiß gemacht worden und auch dann ist Verlust möglich.

Ist die Farbe des Korns nicht gleich und seine untere Seite bläsig oder hängen Schüppchen von gelbem Bleiorxyd Boden der Kapelle, so adhärirt das Probekorn stark an seinen, was beweist, daß die Probe zu kalt gemacht worden und das Silber noch Blei zurückhält.

Die Probe ist endlich gelungen, wenn das Korn wohl rundet und seine Oberfläche glänzend, gleichförmig und kugelförmig ist, während die untere Fläche körnig und matt seyn muß; in diesem Falle kann es auch sehr leicht der Kapelle genommen werden.

2299. Die meisten dieser Resultate lassen sich genugsam erklären. Wenn man das Blei auf die Kapelle bringt, ist es schon mit Dryd bedeckt, und überdies muß man es erhitzen, damit sich die Legirung schnell bilde. Es erzeugt sich also noch mehr Dryd auf der Oberfläche und diese Oxidation würde dann die Vereinigung des zu probirenden Metalls mit dem Blei verhindern, und es würde sonach die Legirung sich nicht bilden. Bringt man nämlich ein Stück Silber auf so geschmolzenes Blei, so sieht man wirklich das Silberfragment lange auf dem Blei herumschwimmen, ohne daß es sich darin auflöst. Um diesen Umstand zu vermeiden, hält man das zu probirende Metall in Papier; das aus dem verbrennenden Papier sich entwickelnde Wasserstoffgas reducirt dann sogleich das Bleiorxyd; das Blei bekommt nun wieder Metallglanz und das Silber löst sich jetzt sehr leicht darin auf.

Die HAUPTERSCHEINUNGEN, welche sich später darstellen können von der Drydation des Blei's ab. Die Hitze, welche während der Bleiverbrennung entwickelt, ist anfangs noch genug, um das Bleiorxyd zu schmelzen und es selbst

Es ist dieß jedoch wenig oder gar nicht merkbar, Kupfer vorhanden ist und wenn die Quantität desselben vermehrt. Der Silberverlust wird dagegen beträchtlich, wenn die Bleidosis wächst. Deshalb ist es sehr, das Bleigewicht so genau als möglich zu bestimmen. Auf demselben Grunde hat man sogar in der neuesten Zeit eine Probirmethode eingeführt, welche diesen möglichen Verlust gänzlich beseitigt.

Bay-Lussac, dem wir diese neue Methode verdanken, änderte dieselbe auf die vollkommene Unlöslichkeit des Silbers; allein um das Filtriren und Wägen zu vermeiden, bedient er sich einer Auflösung von genau bestimmtem Gehalte und einer graduirten Röhre. Der bei dieser Operation einzuschlagende Weg ist folgender. Nachdem ein Stück von dem zu probirenden Silber in Salpetersäure gelöst worden, bringt man die Auflösung in ein Glas mit eingeriebenem Glasstöpsel, gießt nun gerade soviel Salpetersäure hinzu, als zur Fällung der in der aufgelösten Legirung vorhandenen Silbermenge erforderlich ist. Dann schüttelt man das Glas einige Minuten lang recht, wodurch das Chlorsilber sich zu einer zusammenhängenden, niederfallenden Masse vereinigt; die darüberstehende Flüssigkeit erscheint nun klar, und wenn sie weder Kochsalz noch Silberoxyd enthält, so war der angegebene Gehalt der Legirung genau richtig. Enthält sie dagegen einen Kochsalzüberschuß, so bestimmt man diesen durch eine Silberauflösung von genau bekanntem Gehalte. Enthielte aber die Legirung einen Silberüberschuß, so ließe sich dieser leicht durch Kochsalzauflösung von bekannter Stärke bestimmen. Nimmt man also eine Silberlegirung, die 0,50 Silber enthalten soll und fügt man dazu, nachdem sie in Salpetersäure aufgelöst worden, eine genau gewogene Kochsalzlösung, die 27,136 enthält, so wird, wenn die Legirung den berechneten Gehalt genau hatte, die Fällung des Silbers vollständig erfolgen. Herrscht aber Kochsalz vor, so zieht man mittelst einer sehr engen graduirten Röhre so viel salpetersaures Silber von bekanntem Gehalte hinzu, bis die Flüssigkeit kein Kochsalz mehr enthält. Man zieht

nun die hinzugefügte Silbermenge von 0,50 ab, und findet so als Rest den wahren Silbergehalt der probirten Legirung. Hätte man aber im Gegentheil einen Silberüberschuß in der Flüssigkeit, so müßte man eine sehr schwache, genau bestimmter Kochsalzlösung mittelst einer graduirten Röhre hinzugeben und damit aufhören, sobald die Fällung vollständig erfolgt ist. Rechnet man dann zu 0,50 die dem noch weiter verbrauchten Kochsalz entsprechende Silbermenge, so findet man den wahren Silbergehalt der Legirung.

Die Probirmethode auf nassem Wege bietet mehrere wichtige Vortheile dar, indem man nun für die ältere Methode dadurch eine Kontrolle hat, und weil man nun überhaupt mehrere dergleichen Methoden erdenken kann, die entweder mehr oder weniger bequem sind. Die Probirmethode auf trockenem Wege, die bisher bei den im Handel und als Münzen vorkommenden Legirungen angewendet worden, beruht dagegen auf einem festen Grundsatz, welcher sehr beschränkte und fast nur auf die Abänderung des Bleizusatzes Bezug habende Verbesserungen zuläßt.

2301. Dagegen ist die Probe auf trockenem Wege auf viele andere Körper anwendbar, welche man auf nassem Wege bei weitem nicht so schnell und einfach analysiren kann.

Um die Kupellation vornehmen zu können, muß das zu probirende Silber, in welcher Verbindung es auch seyn

Man schmelzt mit einem Gemenge von schwarzem Luffe und Bleiglätte alle Körper, welche kein Blei enthalten. In diesem Falle wendet man mehr Glätte an, als der schwarze Fluß reduciren kann. Die gewöhnliche Menge des Luffes beträgt zwei bis drei Theile; giebt man viel Glätte hinzu, so erhält man viel Blei, wodurch die Kupellation ungewisser wird; diese Vorsichtsmaaßregel ist jedoch besonders nützlich, wenn man strengflüssige Körper probirt. Man nimmt dann vier bis acht Theile Glätte und einen der zwei Theile schwarzen Fluß.

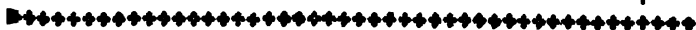
Mit der Glätte werden übrigens nur solche Substanzen geschmolzen, welche sie zu reduciren im Stande sind; hierher gehören öfters die silberhaltigen nicht oxydirten Stoffe. Man nimmt so viel Glätte, daß die vom Silber zu trennenden Stoffe dadurch oxydirt werden können, und dann verbindet sich das frei gewordene Blei mit dem Silber. Auf diese Weise probirt man die schwefelhaltigen und schwefelarsenithaltigen Stoffe, weil das Arsenik, der Schwefel, das Kupfer und das Antimon die Glätte reduciren. So oxydirt sich, wenn man z. B. silberhaltiges Schwefelantimon mit Glätte schmelzt, das Antimon und der Schwefel zugleich, wenn überhaupt Glätte genug vorhanden ist. Gewöhnlich ist es gut, wenn man die Glätte mit einem andern Flusse, wie z. B. mit Borax mengt, um die Schlacke leichtflüssig zu machen. Ist die Masse im vollen Flusse, so läßt man sie etwas abkühlen, und gießt sie in Formen. Die Schlacken werden zerschlagen, um zu sehen, ob sie keine Metallkörner mehr enthalten, und dann die erhaltene Legirung von Blei und Silber kupellirt.

Die meisten Silbergegenstände, die aus der Werkstätte des Silberarbeiters hervorgehen, können mit 8 Th. Glätte und einem Theil schwarzen Fluß probirt werden. Ist das Silber als Metall zugegen und mit nicht vielen Metallen verbunden, so läßt sich auch die Amalgamation anwenden. Auf diese Weise wird das Gefüge der Silberarbeiter behandelt. Man zieht zuvor das Eisen mittelst eines Magnets aus, sondert die größten Kohlen davon und pulverisirt dann. Das Pulver wird nun mit Quecksilber geschüttelt, welches fast alles Silber amalgamirt. Das erzeugte Amalgam wird

dann gesondert und zur Abscheidung des Silbers befüllt. Das schon amalgamirte Gefäße enthält immer noch Silber, und wird nun weiter im Schmelztiegel behandelt. Um den Silbergehalt desselben zu finden probirt man mit Glätte und nimmt auf 2 Lb. Gefäße 15 Lb. Borax, 15 Lb. kausche Pottasche und 15 Theil Glätte. Das Gemenge wird so lange geglüht bis es vollkommen fließt, man läßt es dann erkalten und zerschlägt den Tiegel, in welchem sich ein silberhaltiger Bleikönig vorfindet.

Bisweilen wendet man bei Silberminern auch den Salpeter als Drydationsmittel an. Bleiglanz, Blende und Schwefelantimon können auf diese Weise probirt werden, denn das Silber oxydirt sich auf diese Weise nicht. Man wendet 2 Theile kohlensaures Natron und $1\frac{1}{2}$ Lb. Salpeter und 1 Lb. Bleiglanz an; dagegen braucht man 1 Lb. kohlensaures Natron und $1\frac{1}{2}$ Lb. Salpeter zu 1 Lb. Schwefelantimon.

Viele Verbindungen können geradezu auf der Kapelle mit oder ohne Bleizuschlag abgetrieben werden. Hierher gehört z. B. das Schwefelsilber. Da dieses aber sehr leichtflüchtig ist, so geht immer etwas Silber mit in die Kapelle, wenn man es für sich allein probirt; man muß deshalb Blei zufügen, wenn kein Silberverlust statt finden soll.



Capitel XXII.

Gold. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Gold.

Syn. Lat. Aurum; Sol. Franz. Or.

2302. Das Gold ist eines der am längsten bekannten Metalle, und wahrscheinlich ist es dasjenige, welches die Menschen zuerst anwenden lernten. Es findet sich in verschiedenen Gebirgs-Formationen und ist stets so mit andern Stoffen vermengt, daß es leicht durch rein mechanische Mittel davon geschieden werden kann.

Dieses edle Metall ist mit Eigenschaften begabt, welche es den ersten Rang unter dieser Klasse von Körpern einnimmt und auch zu dem feinsten und delikatesten Gebrauche sich eignet. Unter vielen Umständen ist es vollkommen unveränderlich, und zeichnet sich durch seinen Glanz und seine Geschmeidigkeit ganz besonders aus. Im reinen Zustande ist es schön röthlich gelb, stark glänzend, doch minder als Stahl und Platin. In äußerst dünnen Blättchen ist es bläulich grün durchscheinend. Ist es in feinstes Pulver verwandelt, so erscheint es purpurroth, was mehrere Chemiker auf die Vermuthung führte, daß ein purpurrothes Dryd existire. Man erhält das purpurne Pulver, wenn man den Funken einer starken elektrischen Batterie durch einen Golddraht schlagen läßt, oder wenn man diesen der Einwirkung des Knallgebläses aussetzt. In beiden Fällen erstiebt sich das Gold und färbt die nahe liegenden Gegenstände purpurn. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird bei die-

sen Versuchen das Gold nur in Pulver verwandelt, aber nicht oxydirt. Das Gold ist unter allen Metallen das dehnbarste. Die in dieser Beziehung erhaltenen Resultate übertreffen in der That alle Erwartung (706), durch Walzen wird dessen spec. Gewicht gesteigert.

Im Moment des Erstarrens zieht es sich zusammen. Es krystallisirt in vierseitigen Säulen, die sichtbar werden, wenn man, nachdem es geschmolzen worden, den noch flüssigen Antheil im Augenblick des Festwerdens ausgießt. In stärksten Hitze unserer gewöhnlichen Oefen vermögen das Gold nicht zu verflüchtigen, dagegen kann dieß durch das Knallgebläse, durch starke Brenngläser, durch sehr wirksame Voltaische Säulen und kräftige elektrische Entladungen bewirkt werden.

Die Säuren wirken nicht auf dieses Metall ein, selbst wenn sie concentrirt und kochend heiß mit feinst zertheiltem Golde zusammenkommen. Das Chlor dagegen löst es auf, denn das durch Mischen von Salpetersäure und Salzsäure erzeugte Goldscheidewasser enthält Chlor.

Gewöhnlich löst man das Gold in Königswasser auf, welches aus 1 Th. Salpetersäure und 4 Th. Salzsäure bereitet wird. Der Schwefel, das Schwefelwasserstoffgas und die einfach schwefelwasserstoffsauren Salze greifen das Gold nicht an. Dagegen lösen die schwefelhaltigen schwefelwasserstoffsauren Salze oder die Polysulphuride dieses Metall auf, wobei sich ein Donnersulphurid von Gold und Wasser bildet.

Esweilen eingesprengt in anderen metallischen Mineralien. Sehr viele Mineralkörper enthalten etwas Gold; man findet es in den Silber- und Kupferminern, in den Blenden, dem Schwefelkiese und dem Eisenoryde. Fast immer kommt das Gold in Verbindung mit Silber vor. Bekannte Gold-erze sind das Schrifitellur, das bleihaltige Tellurgold oder überhaupt Verbindungen von Tellurgold und Tellurblei mit Schwefelblei.

Das gediegene Gold kommt zuweilen in ziemlich beträchtlichen Massen vor, die Goldkörner genannt werden. Weit häufiger aber ist es in kleinen Schüppchen eingesprengt, oft aber auch in Octaedern krystallisirt. Es ist stets metallisch glänzend; oft mit Kupfer und Silber legirt, nicht selten auch ganz rein.

Das am häufigsten vorkommende Gold ist die Silberlegirung. Boussingault zeigte, daß bei diesen Legirungen bestimmte Mischungsverhältnisse obwalten, unter denen Ag Au^2 , Ag Au^3 und Ag Au^0 häufiger als andere vorkommen. Es folgen hier die Zusammensetzungen einiger Varietäten gediegenen Goldes.

Gediegen Gold	Dichtigkeit	Formel	durch Nach- ung gefunden		durch die Ana- lyse gefunden	
			Gold	Silber	Gold	Silber
Von Marmato, blaßgelb	12,666	Ag Au^2	73,40	26,60	73,45	26,48
Von Malpaso, gelb	14,706	Ag Au^3	88,04	11,96	88,24	11,76
Von Trinidad — — —	—	Ag Au	82,14	17,86	82,14	17,86
Elektrum von Sieben- bürgen	—	Ag Au^2	64,77	35,23	64,00	36,00
Von Santa Rosa de Osos — — —	—	bergl.	bergl.	—	—	—
Von Dias-Nuevas Roßblüth-gelb	—	Ag Au	84,71	15,29	—	—
Von Bagota — —	—	Ag Au^{12}	92,00	8,00	91,69	8,33
Goldhaltiges Silber von Schlangenbergl. in Sibi- rien	—	$\text{Ag}^2 \text{Au}$	51,00	69,00	28,00	72,00

Auch eine natürliche Legirung von Gold und Palladium und eine von Gold und Rhodium kommt vor.

2304. Das Gold ist ein ausgezeichnetes Dekorationsmittel für Porzellan und andere Töpferwaaren. Man wen-

; hierauf wäscht man es drei bis viermal mit warmem Wasser aus, um das Honig wegzuschaffen.

Um dieses Goldpulver anzuwenden, muß man es mit Zwölftel basischsalpetersaurem Wismuth oder mit einem Mittel vermengen, das man folgendermassen bereitet. nimmt 3 Theile Bleiglätte, 6 Theile Sand, 1 Theil Soda und 2 Th. schweißtreibendes Spießglanz. Diese Substanzen werden zusammen geschmolzen, ausgegossen, zerrieben und $\frac{1}{4}$ davon mit dem Golde gemengt.

Ist das Gold so zubereitet, so trägt man es mit einem Körper auf und bringt das vergoldete Stück ins Feuer. Der Fettzusaß verbrennt im Feuer und das Gold fließt. Der Firniß nun, während es schmelzt, das Gold auf dem Gegenstand. Der Firniß, der als Abhäftungsmittel benutzt wird, besteht aus 6 Th. Terpentinöl, 3 Th. gemischtem Leinöl und 4 Th. Asphalt. Diese Stoffe werden in einer Mörserkeule untereinander gestoßen, und dann in einem glasierten Topfe über dem Feuer unter beständigem Umrühren, geschmolzen. Hierauf giebt man 2 Theile in ein leinenes Beutelschen, befestigt dieses unten an einem Stäbchen und rührt damit nun die Masse, die man eine halbe Stunde lang kochen läßt. Der Topf wird dann vom Feuer genommen und man läßt ihn erkalten. Dieser Firniß hat die rechte Konsistenz, wenn er nach dem Erkalten dickflüssig oder Syrup fließt. Sollte er zu dünnflüssig seyn, dünnt man ihn mit etwas Terpentinöl; ist er aber zu dick, so läßt er sich leicht durch fortgesetztes Kochen noch dünner machen.

Soll das Gold aufgetragen werden, so bestreicht man mittelst eines Pinsels das Porzellan mit dem Firniß so oft als möglich, und läßt diesen etwas trocknen. Hierauf wird das zubereitete und mit feinem Flusse abgeriebene Gold mit einem Pinsel aus Dachshaaren auf die bestrichenen Stellen getragen, auf welchen die nöthige Menge Gold leicht haftet; man erhitzt nun das Stück gelinde, um den Firniß etwas zu erweichen. Es läßt sich dieses Gold auf Porzellan mit Terpentinöl auftragen, wie die gewöhnlichen Muffel-Farben.

Das Muschelgold ist auch sehr fein zertheiltes Gold, das gewöhnlich ganz dünn in Muscheln gethan wird. Man bereitet es aus reinem Blattgolde. Die Abfälle vom geschlagenen Feingold werden auf einer Glasplatte mit Honig abgerieben. Ein geübter Arbeiter kann täglich zwei Unzen von diesem Golde fein reiben. Nachdem es fein gerieben ist, wäscht man es in einem Glasgefäße mit heißem Wasser wohl aus, um alles Honig wegzuschaffen. Der größte Theil des Goldes schwimmt auf der Flüssigkeit, weil die Blättchen äußerst fein sind. Man gießt das Wasser ab, auf welchem das feinste Gold schwimmt, und läßt das auf dem Boden des Glases liegende, minder feine zurück; mit dem Nachschauen und Abgießen fährt man so lange fort bis alles Honig weggeschafft worden.

Das Gold setzt sich nun allmählig aus dem Wasser ab und das klare Wasser wird abgegossen; man trocknet dann das Gold auf einem Sandbad. Statt des Honigs kann man auch andere Verdickungsmittel beim Feinreiben des Muschelgoldes anwenden. Zuweilen nimmt man eine Auflösung von arabischem Gummi, die die Konsistenz eines dicken Sirups haben muß.

Soll das Gold in die Muschel selbst gethan werden, so reibt man es aufs Neue mit syrupdicke arabischem Gummi. Zu zwei Grammen Gold giebt man zwei bis drei Tropfen von dieser Gummiauflösung. Das Gummie

metallisches Gold. Um es darzustellen, zerlegt man das Chlorür durch verdünnte Nephelienauflösung. Das niedrige Drydul ist zwar etwas im Kali auflöslich, allein einiger Zeit setzt sich metallisches Gold aus der Auflösung und es bildet sich goldsaures Kali. Das Drydul besteht aus

2 At. Gold	= 2586	oder 96,13
1 At. Sauerstoff	= 100	3,87
	2686	100,0

Idoryd oder Goldsäure. (Peroxide d'or; Acide aurique.)

2306. Das Goldoryd ist dunkelbraun. Die Hitze zerlegt es ungemein leicht; auch durchs Licht wird es sehr schnell zert. Seine chemischen Eigenschaften sind durch die Untersuchungen von Pelletier genau erforscht worden. Derselbe zeigt, daß dieses Dryd sich weit mehr wie eine Säure wie eine Basis verhält. Es bildet mit Wasser ein röthgelbes Hydrat.

Die concentrirte Salpetersäure löst nur Spuren davon; allein diese Auflösung wird durch Wasser wieder gelöst; verdünnte Salpetersäure löst daher auch fein Gold auf. Die Schwefelsäure löst nur wenig davon auf, ein Wasserzusatz fällt das aufgelöste wieder als metallisches Gold.

Die Salzsäure und Jodwasserstoffsäure verwandeln das Goldoryd in Chlorid und Jodid. Pflanzensäuren reduciren es. Frisch bereitetes Goldoryd verbindet sich mit den salzartigen Verbindungen und färbt sie rubinroth.

Man stellt dieses Dryd dar, indem man das Goldchlorid durch eine stärkere Basis fället, allein es läßt sich nur sehr wenig rein erhalten. Das Chlorid muß durch Magnesia oder Zinkoryd zerlegt werden; man erhält dann goldsaure Magnesia oder goldsaures Zinkoryd, die man wohl auswascht; die salzartigen Verbindungen werden dann mit Salpetersäure behandelt, welche das Goldoryd fein macht, während sie die Basen auflöst. Nimmt man schwache Salpetersäure, so erhält man Goldorydhydrat, ist sie aber concentrirt,

so wird das Gold als wasserfreies Dryd ausgeschieden.
Dieses Dryd besteht aus

2 At. Gold	=	2486,0	89,23
3 At. Sauerstoff	=	300,0	10,77
		<hr/> 2786,0	<hr/> 100,0

Das Goldoryd vereinigt sich mit allen Basen, angenommen mit Ammoniak, welches eine besondere und merkwürdige Einwirkung darauf äußert.

Die goldsauren Alkalien sind im Wasser auflöslich und färben sich gelb, wenn man sie durch Salzsäure sättigt, und durch sie in Doppelschloride verwandelt werden. Die goldsauren Salze mit unlöslichen Basen sind im Wasser ebenfalls unlöslich. Man erhält sie, indem man Goldchlorid mit einem Ueberschusse dieser Basen zersetzt; das frei werdende Goldoryd verbindet sich dann mit der fallenden Basis.

Goldchlorür. (Protochlorure d'or.)

2307. Das Goldchlorür ist blaßgelb, sehr wenig beständig und unlöslich im Wasser. Zersetzt man es durch Hitze, so verwandelt es sich in reines Gold und in Chlorgas, welches weggeht; auch das Licht bewirkt eine Zersetzung dieser Verbindung. Durch warmes Wasser wird es in Goldchlorid verwandelt, während sich ein Theil Gold als Metall ausscheidet. Dieses Präparat läßt sich nun mit Chlorwasser

gelb und schmeckt bitterlich herb. Dieses Chlorid enthält 1 At. Gold 66,1 und 3 At. Chlor 34,9.

Es löst sich leicht in Salzsäure auf und bildet damit Chlornasserstoffsäures Chlorid. Diese Auflösung ist das ähnliche salzsaure Goldoxyd, wie man es durch Auflösen in Königswasser erhält. Wird das salzsaure Goldoxyd langsam abgedampft, so krystallisirt es beim Erkalten in goldgelben Nadeln. Mäßig erhitzt entbindet es die Säure wieder, und hinterläßt das Chlorid; in stärkerer Hitze bildet sich Chlorür und metallisches Gold scheidet sich, indem zugleich Chlor frei wird. Steigert man die Temperatur noch höher, so entbindet sich noch mehr Chlor und Gold bleibt als schwammförmige matte Masse zurück. Gleich sublimirt sich immer etwas Goldchlorid.

Das Gold wird aus dieser Auflösung durch viele Körper gefällt, die es reduciren; Wasserstoff, Kohle, Phosphor, die Metalle wirken auf diese Weise. Die Goldauflösung färbt die Haut purpurroth, weil sich fein zertheiltes Gold darauf absetzt. Die Oxydulsalze des Eisens, Zinns, Quecksilbers zersetzen dieselbe vollkommen. Gießt man eine Vitriollösung in aufgelöstes Gold, so wird diese augenblicklich dunkelgrün, dann blau und zuletzt farblos, wenn reduzirte Gold sich abgesetzt hat. Ist die Goldauflösung verdünnt, so wird sie sogleich blau. Der Niederschlag matted ocherbraunes Gold. Das salpetersaure Quecksilberoxyd fällt die Goldauflösungen schwärzlich grau; der Niederschlag ist ein Gemenge von Quecksilberchlorür und fein theiltem Golde, wenn überschüssiges salpetersaures Salz angewendet worden; ist aber das Chorgold vorherrschend, besteht der Niederschlag nur aus reinem Golde. Diese Färbung ist leicht erklärlich, denn das Chlorgold wird durch Quecksilberchlorür reducirt, welches letztere sich, indem dem Golde das Chlor entzieht, in Aegyptischgold verwandelt. Die Zinnoxydulsalze endlich erzeugen einen braunen Niederschlag in den Goldsolutionen. Unter gewissen Umständen wird der Niederschlag violett oder roth und bildet dann Cassius'schen Goldpurpur.

Gießt man salpetersaures Silber in Chlorgold, so entsteht ein reichlicher gelber Niederschlag und die Flüssigkeit nur noch Salpetersäure. Der Niederschlag ist Chlor Silber und Goldoxyd; es muß daher gar keine Verwandtschaft zwischen Salpetersäure und Goldoxyd existiren, weil alles bei dieser Reaction ganz frei niederfällt.

Proust fand auch, daß, wenn salpetersaures Quecksilber in eine Chlorgoldauflösung gegossen wird, sich Gold niederschlägt. Hierbei bleibt aber der sich bildende Sublimat mit der Salpetersäure aufgelöst. Der gelbe Niederschlag, den man erhält, ist jedoch nicht reines Gold; er enthält Chlor und Quecksilber, und ist eine noch näher zu suchende Verbindung.

Alle Salze, die ihre Basis an das Chlor abgeben können, reagiren ohne Zweifel ganz ähnlich auf das Goldchlorid. Es folgt hieraus, daß das salpetersaure Zinnoxyd, es in den angewandten Stoffen sich befindet, eine ganz ähnliche Rolle bei der Bereitung des Cassius'schen Goldpurpurs spielen muß.

Das Goldchlorid ist ein saures Chlorid und verbindet leicht und gerne mit den alkalischen Chloriden, um Doppelverbindungen zu bilden, die weit beständiger als es selbst.

Man wendet daher auch das Gold als Arzneimittel bei Behandlung syphilitischer Kranken als Doppelchlorid von Kalium und Natrium an.

2309. Chlorgold — Chlorkalium. Dieses Salz krystallisiert bald in gestreiften rechtwinklich abgestumpften Prismen, bald in sechsseitigen gelben Tafeln. An trockner Luft zerfällt es schnell zu Pulver. Bei 100° C verlieren sie alles schwebende Wasser, ohne daß sich dabei jedoch Chlor absetzt. Das festsichere Salz schmilzt in der Hitze und zerfällt in Chlor aus; metallisches Gold scheidet sich aber nicht ab. Die Masse bleibt flüssig und bildet nun ein Doppelchlorid, welches das Gold als Chlorür enthält.

Dieses neue Salz erscheint geschmolzen schwarz, ist aber an den Ranten dunkelbraun durchscheinend. Vom Wasser wird es zerlegt und indem sich gewöhnliches Doppelchlorid von Gold und Kalium wieder erzeugt, scheidet sich ein Theil Chlorkalium

Schwefelgold. (Sulphure d'or.)

2311. Dieses Sulphurid ist braun und glanzlos; es löst sich leicht in der Hitze und läßt dann reines Gold d. Im Momente seines Entstehens kann es sich in den alkalischen Sulphuriden auflösen und es bildet sich ein Doppelsulphurid von Schwefelgold und Schwefelalkalimetall, in welchem zugleich metallisches Gold absetzt.

Man erhält das Schwefelgold auch, indem man das Goldchlorid durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Erwähntes Doppelsulphurid läßt sich auch auf trockenem Wege bereiten, wenn man Schwefel, Gold und Alkali zusammenschmelzt. Das Doppelsulphurid ist löslich im Wasser und durch Zugabe von Säure scheidet sich Schwefelgold aus ihm ab, in welchem zugleich Schwefelwasserstoff entbindet. Das Goldsulphurid enthält 2 Th. Gold = 80,47 und 3 Th. Schwefel 9,53.

Schon den ältern Chemikern war die Auflöslichkeit des Schwefelgoldes in den alkalischen Sulphuriden bekannt; Lavoisier erklärte auf diese Weise die Auflösung des goldhaltigen Kalbes durch Moses. Dieses Sulphurid läßt sich auf ähnliche Weise nützlich anwenden.

Mit dem Schwefelgold erhält man den Löffler, der auf hiezuene Löfflerwaare angebracht wird; hierbei kommt es auf die Bereitung des Sulphurides an. Man nimmt 10 Th. Goldpulver, 3 Th. kausische Potasche und 9 Th. Schwefel, reibt alles wohl durcheinander und wirft das Gemenge in einen rothglühenden Schmelztiegel. Man deckt denselben auf zu, schmelzt die Masse und gießt sie aus.

Das Produkt wird dann in Wasser aufgelöst; die Flüssigkeit ist grün, und wenn man nun auf der Stelle Salpetersäure oder Essigsäure zugießt, so bildet sich ein gelber Niederschlag, der aber nicht gut zu gebrauchen ist. Läßt man dagegen die Auflösung an der Luft stehen, so bildet sich von selbst ein schön grüner Niederschlag und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Nun erst erzeugen die Säuren einen neuen Niederschlag, den man auf einem Filter sammelt, sorgfältig auswäscht und mit Terpentinöl abreibt, indem

der, was vermieden werden kann, wenn man eine sehr dünnte Goldauflösung tropfenweise in eine Auflösung von Phosphorwasserstoff giebt. Es muß immer ein Ueberschuß an Phosphorwasserstoff vorhanden seyn, weil sonst das Lörzgold das Phosphorgold zerlegt.

Arsenikgold. (Arséniure d'or.)

2313. Das Arsenikgold wird durch gelindes Erhitzen des Arseniks mit Goldblättchen erhalten. Das Produkt ist grautallisch und sehr spröde; durch Calcination zerfällt es sehr leicht. $\frac{1}{100}$ Arsenik reicht schon hin dem Golde seine Zähbarkeit zu rauben, allein im äußeren Ansehen bleibt es ganz gleich; $\frac{1}{120}$ macht es dagegen grau und spröde.

Knallgold. (Or fulminant.)

2314. Unter diesem Namen kennt man zwei verschiedene Verbindungen, die erste erhält man durch Digestion des Goldoxydes mit Ammoniak. Das Produkt ist ein olivenfarbiges Pulver, welches bei 100° getrocknet eine äußerst leicht explodirende Substanz bildet, die schon durch Hitze, durch Stoß oder durch leichte Reibung detonirt. 100 Th. Gold geben 120 Th. Knallgold. Erhitzt man dieses Knallgold fast bis auf den Punkt, wo es detonirt, so verliert es mählig die explodirende Eigenschaft. Die Säuren, mit Ausnahme der Salzsäure wirken nur schwach darauf ein. Dieser Umstand erklärt, wie das mit Ammoniaksalzen in Verbindung gebrachte Goldoxyd diesen das Ammoniak entzieht und ihre Säure frei macht. Uebrigens besitzt dieses Knallgold die Eigenschaften der folgenden Verbindung. Es besteht aus Stickstoffgold, Ammoniak und Wasser und enthält

		berechnet.	gefunden.
Stickstoffgold	2 At. Gold	77,6	76,1
	2 At. Stickstoff		
Ammoniak	2 At. Stickstoff	11,0	9,0
	6 At. Wasserstoff		
Wasser	6 At. Wasserstoff	2,3	. . . 14,9
	3 At. Sauerstoff	9,1	
		100,0	100,0

Die zweite Verbindung ist allgemein bekannt. Man erhält sie, indem man Ammoniak in eine Chlorgoldauflösung gießt. Es bildet sich ein röthlich gelber Niederschlag, den man auf ein Filter bringt, mit warmem Wasser auswäscht, und unbesorgt bei 100° trocknen kann. Diese Verbindung detonirt durch Stoß oder Reibung, aber minder leicht als die oben erwähnte. Bei 140° Wärme detonirt sie gewaltiam, indem es die Kupferplättchen zerreißt, auf die man es gewöhnlich Behufs der Detonation legt. Ein Decigramm dieses Goldes explodirt so stark, daß man einen Pistolenschuß zu hören glaubt. Bringt man es in ein sehr starkes Metallgefäß und schließt dessen Oeffnung durch eine Schraube, so kann die Zersetzung durch Feuer ohne Explosion stattfinden. Es kann höchstens geschehen, daß das Gefäß zerreißt, und daß das Gas dann durch den Riß entweicht. Bringt man Knallgold in einen Pistolenlauf, so schleudert es kaum die Kugel hinaus und ist sonach in dieser Beziehung weit weniger wirksam als das Pulver. Wird es mit Sulfelerde, Kalk oder irgend einem andern Pulver gemengt, so zersetzt es sich ohne Explosion, wenn das Gemenge innig war. Es liefert bei der Zersetzung dann Wasser, Stickstoff und Ammoniak, indem ein purpurfarbiger Rückstand bleibt, der fein zertheiltes Gold enthält. Mit Schwefel gemengt zersetzt es sich ohne Explosion und hinterläßt Goldpulver. Auf gleiche Weise verhalten sich Kupfer- und Bleiorzhd damit.

ionienhaltigem Wasser nöthig, um alles Chlor aus dem Niederschlag zu entfernen. Es folgt hier die Zusammensetzung eines Knallgoldes, das ohne Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregel bereitet worden. Gold 73,0, Stickstoff 9,8, Chlor 5, Wasserstoff 2,2, Sauerstoff 10,5.

Cassius'scher Goldpurpur.

2515. Cassius Goldpurpur wird ein Niederschlag genannt, der entsteht, wenn man ein Gemenge von Zinnorydul- und Drydsalze mit einer Goldauflösung zusammenbringt. Dieser Purpur beschäftigte bereits die ausgezeichnetsten Chemiker, die sich die Erforschung seiner Mischung angelegen zu lassen. Man wendet ihn in der Porzellan- und Glasmalerei zu Erzeugung des Purpurs, der Rosenfarbe und des violett an. Er wird folgendermassen bereitet. Man löst in ein Gold in einem Königswasser auf, das aus einem Theil Salzsäure und 2 Theilen Salpetersäure bereitet worden. Sobald das Gold aufgelöst ist, wird es mit viel Wasser verdünnt.

Zugleich bereitet man eine Zinnauflösung in schwachem Königswasser, das aus 1 Th. Salpetersäure 2 Th. Wasser und 1 Grammen Kochsalz auf jedes Kilogramm verdünnter Salpetersäure besteht. In diesem Königswasser löst man reines Kalafazinn auf, das entweder vorher gekörnt oder in dünne Lätter geschlagen worden. Man giebt nach und nach so lange Zinn in die Flüssigkeit, als noch davon aufgelöst wird, bis die Auflösung hellgelb erscheint. Die Operation muß an einem kühlen Orte und sehr langsam geschehen; ist sie beendet, so filtrirt und verdünnt man die Auflösung mit Wasser und präzipitirt dann die Goldauflösung damit. Dabei sind jedoch eine Menge Kunstgriffe anzuwenden.

Man muß die Goldauflösung mit Wasser verdünnen, bis die fast hundertfach mit Wasser verdünnte Zinnauflösung tropfenweise hinzugegeben. Alle, die sich mit Bereitung des Goldpurpurs abgeben, sind darüber einig, daß man bei der Operation die anzuwendende Wassermenge erst durch häufige Versuche auffinden mußte; man nimmt dann das

Verhältniß, welches die schönste Nuance des Purpurs liefert. Einige gießen die Goldlösung in die Zinnlösung, andere machen es umgekehrt, aber Alle gießen nur tropfenweise zu und rühren beständig um. Allein aller Sorgfalt ungeachtet liefert doch diese erstere Methode keine so sicheren Resultate als die zweite.

Sind die Auflösungen gehörig mit Wasser verdünnt worden, so giebt man die Goldlösung in ein großes Gefäß und tröpfelt nun die Zinnauflösung unter beständigem Umrühren hinein, bis endlich die Flüssigkeit weinroth erscheint. Man läßt diese dann ruhig stehen und findet, daß sich bald große purpurne Flocken am Boden des Gefäßes absetzen. Die Fällung des Purpurs hat übrigens nur in dem Maße statt als das Wasser noch salzig ist. In dem gegebenen Falle ist salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Natron zugegen, die die Fällung bewirken. Sollte das angewandte Verfahren keine alkalischen Salze in der Auflösung geben, so müßte man um die Fällung zu bewirken etwas Kochsalz zufügen.

Hat sich aller Purpur abgesetzt, so gießt man das darüberstehende Wasser ab, wäscht ihn wiederholt aus und bringt ihn zuletzt auf ein Filter. Hat er gallertartige Consistenz angenommen, so reibt man ihn mit seinem Flüssigkeit zusammen und läßt dann das Gemenge trocknen. (1518.)

f die Goldsolutionen. Den Cassius'schen Purpur färben violett.

Die Goldauflösungen wirken auf den Purpur nur wenn Säureüberschuß haben. Diese verschiedenen Resultate klären zur Genüge die bei Bereitung des Purpurs vorgeordneten Kunstgriffe *).

Proust untersuchte diese merkwürdige Verbindung zersätsig und zeigte, daß das Gold darin nicht als bloßer Theil betrachtet werden kann, denn reibt man den Purpur mit Quecksilber zusammen, so erhält man keine Spur von Amalgam. Mit Ammoniak zusammengebracht, löst es sich gleich auf und färbt dieses dunkelpurpurroth. Diese Auflösung kann mit Wasser verdünnt und mehrere Male filtrirt werden, ohne sich zu verändern. Durch Kochen kann das Ammoniak wieder versagt werden, und der Purpur erscheint nun wieder; auch Säuren können, indem sie das Ammoniak sättigen, den Goldpurpur wieder daraufällen. Diese Versuche entscheiden die Frage und zeigen, daß der Purpur durchaus kein fein zertheiltes metallisches Gold enthält.

Das schwache Königswasser greift den Purpur an, indem es das Gold und das Zinnoryd auflöst. Ist aber der Purpur vorher gegläht worden, so löst es nur das Gold

Nach Bunsen gelingt die Darstellung eines schönen Goldpurpurs am besten, wenn man 1 Th. Zinnchlorür und 2 Th. Zinnchlorid mit 1 Th. Goldchlorid zusammenmengt. Es entsteht augenblicklich ein schöner unveränderlicher Goldpurpur. Am besten bereitet man das Zinnchlorür durch Auflösen von 1 Gramm Zinnfeile in so viel Salzsäure, daß die Solution neutral wird. Das Zinnchlorid erhält man durch Auflösen von 2 Gramm Zinnfeile in einem Gemenge von 3 Th. Salpetersäure und 1 Th. Salzsäure; die Auflösung darf kein Chlorür oder Zinnorydul, sondern nur Oxyd enthalten.

Vom Golde löst man 7 Gramm in Königswasser auf, das aus 1 Th. Salpetersäure und 6 Th. Salzsäure zusammengesetzt ist; die Auflösung muß möglichst neutral seyn, hierauf wird sie so stark mit reinem Wasser verdünnt, daß auf 1 Gramm Gold ein halbes Liter (1 Pfd. Nürn. Gew.) kommt. In dieser verdünnten Goldauflösung gießt man die Zinnorydauflösung und schüttelt das Gemenge wohl um, worauf man erst allmählig von der Zinnchlorurauflösung so viel zusetzt, bis die verlangte Farbe des Purpurs zum Vorschein kommt. Der Niederschlag wird dann so bald als möglich von der Flüssigkeit entfernt.

n. u. Z.

auf, während das Zinnoryd kaum davon angegriffen wird. Die Salzsäure in Berührung gebracht giebt der Purpur Zinnchlorid und Gold bleibt als Rückstand; die Einwirkung geht aber sehr langsam vor sich. Salpetersäure entzieht ihr etwas Zinnoryd, belebt seine Farbe einigermaßen, macht aber nie das Gold daraus frei. Die Schwefelsäure wirkt beinahe ebenso.

Der Cassius'sche Purpur ist ein Hydrat, das sehr fein Wasser abgeben kann, ohne sonst eine Veränderung in seiner Mischung zu erleiden. Mehrere Chemiker analysirten ihn, allein sie erhielten wie aus dem Folgenden zu ersehen, keine übereinstimmenden Resultate.

	Proust	Oberkampff	Buiffon	Berzelius
	Schöner Purpur.	Schöner Purp. sehr violetter.	Sch. Purp.	Sch. Im.
Gold	24	79,4	40	28,5
Zinnoryd	76	20,6	60	65,9
Chlor	—	—	—	5,2
Wasser	—	—	—	—
	100	100,0	100	99,6

Oberkampff kann unmöglich gehörig zubereiteten Purpur untersucht haben. Buiffon dagegen scheint einen schlecht ausgewaschenen Purpur analysirt zu haben. Uebrigens ist es jedoch leicht möglich, daß der Purpurniederschlag im Momente seiner Bildung nur Zinnorydchlorid enthält, das ohne

purpurfarbige Goldpräparate darstellten, welche fast nur fein zertheiltes Gold enthielten, neigt sich zu dieser Ansicht hin, und zugleich annehmend, daß noch ein ungeheurer Unterschied Statt finde zwischen dem durch andere chemische Mittel höchst fein zertheilten Golde und dem im Cassius'schen Purpur befindlichen. Er nimmt sonach einen ganz besondern Verbindungszustand an; allein nach unsern jetzigen Begriffen kann das Gold nur als Dryd im Purpur existiren, da wir keinen einzigen Fall kennen, wo sich ein Metall mit einem Dryde verbände. Oberkampf ist so ziemlich der Ansicht von Proust zugethan.

Neuerdings hat Buisson darzuthun gesucht, daß sich das Gold als Metall im Purpur befinde; Robiquet dagegen hat die entgegengesetzte Meinung zu unterstützen gesucht. Diese abweichenden Ansichten beruhen übrigens aber auf einem Mißverstände; denn in der That läugnet ja niemand die Möglichkeit, aus sehr fein zertheiltem Golde Purpurfarben darstellen zu können. Der durch Knallgold, Schwefelgold u. erzeugte Purpur sind Beweise dafür. Allein es scheint, daß diese Arten von Purpur nicht im Ammoniak auflöslich sind, was doch so charakteristisch für den Cassius'schen Purpur ist und ihn wesentlich von den übrigen unterscheidet.

Der Cassius'sche Purpur kann auf zweierlei Art betrachtet werden: entweder als ein Gemenge von zinnsaurem und goldsaurem Zinnorydul oder als ein zinnsaures Doppelsalz von Zinnorydul und einem besondern Goldoryd. Letztere Ansicht scheint die meiste Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. Wir lassen hier die verschiedenen stöchiometrischen Formeln folgen, welche für die eine oder andere Ansicht von der Zusammensetzung des Cassius'schen Purpurs passen.

Gold und Zinnsäure $\text{St}^{\circ} \text{O}^{12} + \text{Au}^2$
 zinnsaures und golds. Zinnorydul $\text{St}^{\circ} \text{O}^{\circ}, \text{St}^2 \text{O}^2 + \text{Au}^2 \text{O}^3 \text{St} \text{O}$
 zinnsaures Gold und Zinn . $\text{St}^2 \text{O}^4, \text{St}^2 \text{O}^2 + \text{St}^2 \text{O}^4, \text{Au}^2 \text{O}^2$
 Der wasserhaltige Purpur enthält außerdem $\text{H}^{12} \text{O}^6$.

Es geht daraus hervor, daß, wenn man einen sich leicht gleich bleibenden Purpur erzeugen will, man 2 At. Goldchlorid, 3 At. Zinnchlorür und 3 At. Zinnchlorid anwenden und die obenbemerkten Vorsichtsmaaßregeln beobachten muß. Die

Verschiedenheit in der Mischung des bereiteten Purpurs hängt offenbar von den quantitativen Verhältnissen der angewandten Stoffe ab. Ein Ueberschuß von Zinnchlorür erzeugt metallisches Gold; dagegen wird durch einen Zinnchloridüberschuß das Präparat reicher an Zinnsäure. Ein Ueberschuß würde Gold frei machen.

Existirt noch einige Ungewißheit über die Natur des Goldoxydes im Cassius'schen Purpur, so weiß man eigentlich noch weit weniger über den Zustand, in welchem sich die Bestandtheile im rothgeglühten eingebrannten Purpur befinden. Hierin liegt eigentlich das Mißverständniß aller widerstehenden Ansichten. Existirt ein Goldoxyd im gewöhnlichen Purpur, so fragt sich's ob dieses Oxyd der Rothglut widersteht, und dieß läßt sich erst durch genaue hierüber anstellende Versuche entscheiden. Uebrigens kann man annehmen, daß bei der Zusammensetzung des Purpurs, die wir für die wahrscheinlich ste halten, derselbe, dem Feuer ausgesetzt, sich in sehr fein zertheiltes Gold und Zinnsäure verwandelt. Es würde dann seine Purpurfarbe endlich derjenigen ähnlich seyn, welche man auf jede andere Weise mittelst sehr fein zertheiltem Golde darstellen kann.

Goldlegirungen.

2316. Es ist möglich, daß das Gold mit Kalium eine ähnliche Legirung wie das Kupfer mit Zinn giebt.

1—4 Eisen auf 1 Gold geben eine weißgraue, sehr harte Legirung. Diese Metallgemische lassen sich härten und dann Schneidwerkzeugen anwenden.

Das Gold scheint auch mit Kobalt und Nickel sich vereinigen zu können und giebt damit spröde Legirungen.

Spießglanz und Gold verbinden sich leicht und direkt in einander; die gelbe Farbe des Goldes wird dadurch verliert. Die Legirungen sind sehr spröde und können durch Erhitzen nicht allein, wohl aber durch Kalzination an der Luft zerfallen und wieder geschieden werden.

Zinn und Gold verbinden sich leicht; man erhält dehnbarere oder selbst weiße Legirungen. 10 — 12 Proz. Zinn macht das Gold spröde. Mercadieu behandelte diese Legirungen mit Salpetersäure und fand, daß das Gold als weißer Purpur zurückbleibt; zu diesem Ende muß man eine sehr Zinnreiche Legirung anwenden. Salzsäure dagegen löst das Zinn auf und läßt das Gold im äußerst feinsten Zustand zurück. Zinn und Gold bilden spröde Legirungen miteinander, die sehr hart sind und eine gute Poliranne nehmen.

Auch mit Wismuth bildet Gold spröde Gemische. Schon Wismuth ist hinreichend um das Gold spröde zu machen. Schmelzt man beide Metalle in abgesonderten Tiegeln zugleich in einem Ofen, so wird dadurch die Dehnbarkeit des Goldes schon vermindert. Acht Prozent Wismuth mit Gold eine spröde blaßgelbe Legirung.

Mit Blei verbindet sich das Gold in allen Verhältnissen und bildet nicht sonderlich dehnbare Legirungen. Eine zehntel Blei enthaltende Goldlegirung ist noch goldgelb, aber sehr spröde. Schon $\frac{1}{10}$ Blei vermindert die Hämmerbarkeit des Goldes etwas.

Kupfer vereinigt sich mit dem Golde in allen Proportionen, ohne daß die Farbe dadurch verändert würde. Die Hämmerbarkeit wird geringer, die Härte dagegen wächst. Man benutzt diese Legirungen zur Darstellung der Münzen, Schmuckgegenstände und zum Fassen der Juwelen an. Ist die Legirung auch nicht so schön als die des reinen Goldes, so läßt sie sich doch durch mehrere Mittel verbessern.

Die zu Geschmeide angewendete Legirung ihres starken Kupfergehaltes an der Luft o kann sie durch Ammoniak leicht wieder r

Quecksilber und Gold verbinden sich lei der Kälte schon miteinander. Steckt man G ber, so bildet sich das Amalgam und zwar se man beide erwärmt. Das Quecksilber kann lösen, ohne sein Flüssigkeit zu verlieren; ho mum von Gold aufgenommen, so ist es w und läßt sich kneten. Man wendet das Go Vergolden der Bronze an, und bereitet es zwecke aus 8—9 Th. Quecksilber und 1 Th. Wird das leichtflüssige Goldamalgam durch preßt, so bleibt eine teigähnliche Masse zurück Gold und 1 Th. Quecksilber besteht.

Gold und Silber verbinden sich ohne S geben sehr dehnbare Legirungen. Wenig S um die Farbe des Goldes zu bleichen, denn ändern dieselbe schon sehr merklich. Das grü Legirung von 29—30 Proz. Silber, welche ter häufig anwenden.

Analyse goldhaltiger Kör

2317. Das chemische Verhalten des G stimmt und charakteristisch. daß seine Gegenw

operation gelinge, giebt man etwas Borax zu. Um das zu fällen, wendet man gewöhnlich Eisenvitriol an (2304). Niederschlag wird wohl ausgewaschen, dann mit etwas Säure digerirt und wiederum ausgesüßt; der Rückstand emisch-reines Gold. Zuweilen fällt man das Gold auch salpetersaures Quecksilberorydul. Wird der Niederschlag ausgewaschen und in einem Porzellantiegel eglüht, so hinterläßt er gleichfalls reines Gold. Auch Schwefelwasserstoff kann das Gold aus seinen Auflösungen gefällt werden; das erhaltene Schwefelgold wird durch Rothglühen zu Metall reducirt.

Von vielen Metallen kann das Gold durch Salpetersäure geschieden werden; dabei ist jedoch zu bemerken, daß ein wenig Gold durch die sich bildende salpetrichen Säure aufgelöst wird. Von manchen Metallen scheidet das Gold durch concentrirte Schwefelsäure; diese Operation ist etwas schwierig, weil sie Siedhitze erfordert. Man scheidet man das Gold aus seinen Verbindungen auch mit Königswasser; das Gold löst sich auf und bald bleibt damit legirte Metall als unlöslicher Rückstand, wie dieß Silber der Fall ist, bald wird alles aufgelöst, und fället man das Gold durch Eisenvitriol aus der Auflösung.

2318. Gold wird vom Eisen durch Verschlackung mit Bleiglätte geschieden; die Schlacken nehmen alles Eisen. Man wendet auch ein Gemenge von Bleiglätte und Schwefel an; auch kann Schwefel und ein Alkali zur Scheidung benützt werden, wobei sich dann ein Doppelsulphurid Gold und Alkali bildet, das sich im Wasser auflöst, während das Schwefeleisen nicht auflöslich ist.

Gold und Zink können auf trockenem Wege nur geschieden werden mittelst Verschlackung durch Glätte oder durch Operation mit Quecksilbersublimat. Auf nassem Wege bietet diese Analyse keine Schwierigkeiten dar. Man löst das Gold in Königswasser auf, und fället durch salpetersaures Quecksilberorydul. Die filtrirte Flüssigkeit wird hierdurch kohlen-saures Natron gefällt und die beiden erhal-

tenen Niederschläge, die rothgeglüht werden, sind reines Gold und reines Zinkoryd.

Nicht selten kommt Gold mit Messing verbunden vor. Die Legirung kann dann wegen des Zinkes kupellirt werden; man verschlackt zuerst mit Glätte und kupellirt nachher. Die Verschlackung muß langsam geschehen, weil Zink bei rascher Drydation Gold mit sich fortreißt.

Gold und Zinn können durch Verschlackung mit Borax, Glätte und Borax geschieden werden, allein nicht selten wird das Gold etwas Zinn zurück. Um eine vollständige Trennung zu bewirken, wendet man Schwefelantimon an, welches schmilzt und schnell auf die Legirung einwirkt, man läßt es dann langsam erkalten. Es bildet sich eine Schlacke und der König ist Spießglanggold. Dieses wird in eine Kapelle gebracht, geschmolzen und mit einem Blasbalg auf das flüssige Metallgemisch geblasen, wodurch eine Kupellation Statt findet, die das Antimon oxydirt und verdampft. Gegen das Ende der Operation muß man nachfeuern und mehr Luft darauf blasen. Sobald das Metall erkalte, geht die Scheidung schlecht; sie ist dagegen wieder, wenn die Drydkruste, welche das Metallbad bedeckt, nicht mehr erneuert. Der erstarrte König ist gewöhnlich reines Gold. Enthielte er noch Spießglang, so erhitzt man ihn mit Nefzsublimat und Salpeter, wodurch das Gold vollkommen gereinigt wird. Ist dieses ganz rein, so muß die Drey-

et; sie kann auf verschiedene Weise geschehen. Wir werden hier nur das Verfahren beschreiben, welches beim Proben goldhaltiger Erze Anwendung findet und erst später der Metallurgie des Goldes die eigentliche Hüttenmännische Gewinnung des Goldes speziell beschreiben.

Hat man eine Gold- und Silberlegirung, welche noch andere Metalle enthält, so lassen sich letztere oft leicht durch Kupellation wegschaffen und die zusammengesetzteren Legirungen dadurch in einfache Gold- und Silberlegirungen verwandeln. Diese werden sodann mit Salpetersäure behandelt, die das Silber auflöst und das Gold zurückläßt. Soll diese Operation gelingen, so hat man mehrere Vorsichtsmaassnahmen zu beobachten. Der leichtern Verständlichkeit wegen, lassen wir nacheinander die verschiedenen Legirungen näher betrachten, die dem Probirer gewöhnlich vorkommen. Es sind dies die Legirungen des Goldes mit Blei, mit Kupfer, Silber, mit Platin oder Gemenge dieser Legirungen selbst oder unter sich.

2520. Die Bleigoldlegirung wird wie die Bleisilberlegirung behandelt. Die Arbeit ist minder schwierig, da man keinen Goldverlust dabei hat. Die Erscheinungen sind aber dieselben, nur muß das Blei bei der höchst möglichen Temperatur des Ofens abgetrieben werden, da das Gold nicht verflüchtigt und auch nicht wie das Silber in die Kapelle dringt. Uebrigens will man doch schon beobachtet haben, daß auch zuweilen von Gold Spuren in der Kapelle vorfinden. Das Goldkorn spritzt nie; auch braucht man die Kapelle nicht vorzuziehen und aussen vor die Muffel aufzustellen, sondern man kann sie bis zur Beendigung der Operation in der Muffel stehen lassen. Eine einfache Kupellation ist also hinreichend um das Gold vom Blei zu scheiden, da man aber stets auch wissen muß, ob das Gold rein oder noch Silber enthält, so muß man gewöhnlich diejenige Probe damit verbinden, welche man bei Ausmittlung des Gehaltes einer Gold- und Silberlegirung anwendet. Diese Probe wird jedesmal nach der Kupellation mit Blei vorgenommen.

2521. Gold und Kupfer können gleichfalls durch die Kupellation mit Blei auf der Kapelle geschieden werden; ab-

lein das Kupfer wird stärker vom Golde zurückgehalten, als vom Silber. Man braucht 16 Th. Blei auf 1 Th. Kupfer und im Allgemeinen rechnet man doppelt soviel Blei auf die Legirungen von Gold und Kupfer als auf die von Silber und Kupfer. Bei jeder Probe dieser Art, hat man noch immer noch etwas Silber vom rückständigen Golde zu scheiden, oder man muß wenigstens auf Silber probiren, so daß man immer wieder auf die bei Legirungen von Gold, Silber und Kupfer übliche Probirmethode zurückkommt.

Enthält das Kupfer nur sehr wenig Gold, so wird die Kupellation allein nur ein sehr unsicheres Resultat geben; man muß deshalb auch den nassen Weg zu Hülfe nehmen, oder wenigstens das Gold in der Legirung vor der Kupellation konzentriren.

Sehr gut läßt sich der Schwefel hierzu anwenden wegen seiner großen Verwandtschaft zum Kupfer, wobei eine bedeutende Menge Kupfer, die in der Legirung vorhanden ist, sich schwefelt, ohne daß das Gold vom Schwefel angegriffen wird. Zu dem Ende granulirt man die Legirung und mengt die Granalien mit so viel Schwefel, als zur vollständigen Schwefelung des Kupfers nicht ganz hinreichen würde. Man schmelzt nun alles in einem Tiegel zusammen und erhält dann eine Legirung, die reicher an Gold ist als die vorige, und ausserdem noch einen Kupferstein ohne Goldgehalt. Die neuerhaltene Legirung wird wieder gewogen.

3 Silber nicht im Ueberschusse vorhanden, so hält das nicht lösliche Gold etwas davon zurück. Hat man dagegen einen großen Silberüberschuß, so wird zwar dieser vollständig vom Golde geschieden, allein letzteres bleibt als Pulver zurück und kann nur äußerst schwierig ohne Verlust geschieden werden. Eine Legirung von 1 Th. Gold und 3 Th. Silber eignet sich zur Scheidung durch Salpetersäure am besten; das Gold bleibt in diesem Falle als poröse Masse zurück. Man sucht deshalb stets eine solche Legirung darzustellen. Um dieß zu bewerkstelligen, macht man eine vorläufige Probe und fügt, wenn die Legirung nicht dieses Verhältniß von Gold und Silber zeigt, je nach Bedürfniß Gold oder Silber zu. Bei einiger Übung braucht man diese Probe nicht zu machen, denn man erkennt schon aus der Farbe des Striches auf dem Probirstein den ungefähren Gehalt des Metallgemisches.

Muß man noch von dem einen oder andern Metall abgehen, so mengt man die Metalle in Stücken miteinander, schmelzt sie in einer Kapelle mit etwas Blei. Man kühlt nun die Legirung und schlägt das erhaltene Korn auf Ambos platt; hierauf glüht man das Plättchen wieder, walzt es bis zu einer gewissen Dicke aus, damit nach Behandlung mit Salpetersäure das rückständige Gold noch etwas dick bleibt. Gewöhnlich walzt man diese Platte zu einer Dicke von ½ Linie aus, glüht sie nach dem Auswalzen wieder und rollt sie nun zu sogenannten Probirrollen zusammen, welche man in Probirkolben mit reiner Salpetersäure behandelt. Ehedem nahm man 37 Th. Salpetersäure von 20 Grad und kochte die Legirung 15—20 Minuten mit, dekantirte hierauf und gab nun Säure von 32 Grad mit, mit der man noch acht Minuten kochen ließ, wodurch die Probe beendigt wurde.

Bauquelin schrieb vor, daß man 60 Th. Säure von 35 und zwanzig Minuten lang mit dem goldhaltigen Silber kochte, und diese nachher durch Säure von 32° ersetzte, man nur 8 Minuten kochen läßt. Dieß Verfahren ist noch dann zuverlässig, wenn man Gold von einer gewissen Menge Kupfers zu scheiden hat. Nicht so aber ver-

hält es sich mit feinem Golde. Man fand, daß stets in diesem Falle etwas Silber mit dem Golde verbunden bleibt, was ungefähr 2—3 Tausendtel betragen mag. Man sucht dieß zu vermeiden, und gelangte auch wirklich dahin, indem man das Verfahren von Chaudet anwandte. Man nimmt zu diesem Behufe 0,500 zu probirendes Feingold und legirt es mit 1,50 Silber und 1,00 Blei. Aus dem auf der Kapelle bleibenden Korn wird ein drei Zoll breiter Stab gewalzt, den man nachher zusammenrollt. Das Röllchen wird in einen Kolben mit Salpetersäure von 22° getraub und drei bis vier Minuten lang gekocht. Man ersetzt die Säure durch eine stärkere von 32° und läßt die 10 Minuten lang damit kochen, dekantirt sie dann und giebt wieder Säure von 32° darauf, welche man abermals 10 Minuten lang damit kochen läßt.

Das so behandelte Gold ist ganz rein; man wäscht das erhaltene Röllchen und thut es in einen kleinen Ziegel, der Wasser durchläßt; man erhitzt diesen unter der Lupe roth und enthält so ein metallisch glänzendes festes Röllchen, das aus dem Ziegel genommen wird.

2525. Die Scheidung durch Schwefelsäure bietet in Kleinen Schwierigkeiten dar, allein im Großen wird sie angewendet und liefert sehr reines Gold. Man quert erst das Gold, walzt und granulirt es hierauf und behandelt es mit reiner Schwefelsäure, die durchaus keine Gold

men, damit man mehrere Proben nacheinander damit behandeln könnte, und nun das Probirröllchen in einem Platindrahtnetz in die kochende Schwefelsäure hineinhängen, bis alles Silber durch die Schwefelsäure daraus geschieden ist. Man würde dann zwei gleiche Kochgefäße haben müssen, das eine für reine Schwefelsäure und das andere für Schwefelsäure, die schon schwefelsaures Silber enthielte; im letztern würde man die Scheidung anfangen, und das erstere wäre zur Vollendung derselben bestimmt.

2324. Die Scheidung mit Königswasser ist besonders dann anwendbar, wenn viel Gold in der Legirung ist. Man verwandelt dadurch das Silber in unlösliches Chlorid und das Gold löst sich auf, und kann leicht durch Eisenvitriol aus der Auflösung wieder gefällt werden. Das gefällte Gold wird mit Blei kupellirt.

2325. Die Scheidung auf trockenem Wege kann auf zweierlei Art geschehen, nämlich durch Cimentation und durch Niederschlagen mit Schwefel.

Das Cimentirverfahren (*départ concentré*) wird mit einem Cimentirpulver vorgenommen. Man verwandelt zuerst das Gold in dünne Blättchen, und schichtet es dann in einen Ziegel mit dem Cimentirpulver, das aus 4 Th. gestoßenen Backsteinen, 1 Th. kalcinirtem schwefelsaurem Eisen und 1 Th. Kochsalz bereitet worden. Auch ein Gemenge von Salmiak und Kochsalz, wird statt des reinen Kochsalzes angewendet; allein es leuchtet sogleich ein, daß das Ammoniaksalz die Wirkung der übrigen Substanzen aufhebt. Durch die Reaktion der Bestandtheile des ersteren Cementes wird eine gewisse Menge Chlor frei, welche sich mit dem Silber vereinigt, ehe sie noch aufs Gold wirken kann. Gewöhnlich werden 4 Th. Cement auf 1 Th. der Legirung genommen. Hat man beide gehörig geschichtet, so erhitzt man allmählig bis zur dunkeln Rothglut. Man läßt den Ziegel 24 Stunden lang in diesem Zustande; während dieser Zeit verwandelt sich das Silber in Chlorsilber; allein fast immer werden die Plättchen nur bis zu einer gewissen Tiefe angegriffen, so daß im Innern noch Silber bleibt. Man muß dieselben

deshalb nach der ersten Behandlung wieder umschmelzen, auswalzen und aufs Neue cementiren. Die Cemente wirken stärker auf das Silber als die Salpetersäure, und man kann folglich auf diese Weise fast alles Silber aus silberarmen Legirungen scheiden, welche von der Säure beinahe gar nicht angegriffen werden. Ist die Operation beendigt, so schmelzt man das Cement mit Glätte, wodurch alles Silber in den Bleikönig geht, der zuletzt cupellirt wird.

Diese, ehemals häufig angewendete Methode ist gegenwärtig nicht mehr im Gebrauche, da sie zu langwierig und unsicher ist. Sie hat viele Aehnlichkeit mit dem Verfahren, welches die Goldarbeiter anwenden, um den Arbeiten von geringerem Goldgehalt auf der Oberfläche das Ansehen von feinem Golde zu geben. Sie erhitzen es zu dem Behufe eine Zeitlang mit dem erwähnten Cementirpulver, um das Kupfer von der Oberfläche wegzunehmen, so daß diese die Farbe und den Glanz des reinen Goldes erhält, wenn sie zuvor polirt worden.

Die Juweliere und Goldarbeiter wenden auch, um dem matten Golde ein frischeres Ansehen zu geben, folgendes, das vorigen ähnliche Verfahren an. Man nimmt nämlich 1 Th. Alaun, 1 Th. Kochsalz und 2 Th. Salpeter, löst alles in möglichst wenig Wasser auf, kocht damit das Gold bis zur Trockne und wäscht dann das Stück rein.

2526. Die Concentrirbarkeit, die man in vielen Fä-

Man beabsichtigt bei dieser Operation besonders, einen großen Theil des Silbers zu schwefeln, den Rest aber in eine goldreichere Legirung zu verwandeln, die sich zur Behandlung mit Säuren auf nassem Wege eignet. Die erhaltene Legirung darf nicht mehr als 12 Prozent enthalten. Nimmt man zu viel Schwefel, so wird die Legirung reichhaltiger, allein zuweilen erhält man keinen König, oder dieser hat nicht die erforderliche Größe; es bleibt dann viel Gold im Plachmal. Man verbessert diesen Fehler, indem man das Silber zum Theil wieder durch Eisen entschwefelt. Es sammelt sich dieses dann zu einem niedersinkenden König, der das Gold enthält, welches zuvor zerstreut in der Masse war. Ist der König zu groß, so enthält er zu viel Silber, und dann behandelt man ihn aufs Neue mit Schwefel. Zuletzt wird die gewonnene Legirung durch Säuren geschieden.

2327. Die Probe einer Legirung von Kupfer, Silber und Gold oder bloß einer Verbindung von Kupfer und Gold ist gewöhnlich sehr leicht, wenn man verfährt, wie bereits oben erwähnt worden. Man quartirt die Legirung zuerst, kupellirt dann und scheidet den erhaltenen König, indem man dabei die oben angegebenen Vorsichtsmaaßregeln befolgt.

Nicht so kann verfahren werden, wenn die Legirung Platin enthält. Die Probe ist dann ziemlich schwierig. Um das Platin vom Golde genau zu scheiden benützt man im Allgemeinen ein merkwürdiges Verhalten des Platins. Ist es mit Silber verbunden, so wird es dadurch in Salpetersäure löslich. Daraus ergiebt sich also, daß, wenn man die Legirung gehörig quartirt, kupellirt und den König mit Salpetersäure behandelt, ein Rückstand von reinem Gold bleibt. Behandelte man den König mit Schwefelsäure, so würde im Gegentheil das Silber nur allein aufgelöst werden. Durch Kupellation aber würde das Kupfer bloß weggeschafft werden.

Gesetzt man habe eine vierfache Legirung von Kupfer, Silber, Platin und Gold, so kupellirt man dieselbe und

wiegt das rückständige Korn; der Gewichts-Verlust ist gleich der in Legirung vorhandenen Kupfermenge. Behandelt man den König nun mit Schwefelsäure, so wird das Silber davon aufgelöst und es bleibt nur noch Platingold zurück, das man quartirt und Salpetersäure darauf einwirken läßt. Der neue Gewichtsverlust ist gleich dem Platingehalt der Legirung. Der Rest ist reines Gold. Weiter unten im Kapitel Platin werden ausführlichere Erläuterungen über diesen Gegenstand folgen.

Zusätze zu dem vorhergehenden Kapitel XXII.

Zu S. 2304. Vergoldung. Man unterscheidet wie bei der Versilberung die chemische und mechanische Vergoldung. Erstere erfolgt wieder in die heiße (Feuervergoldung) und kalte.

Die heiße Vergoldung findet vorzugsweise auf Silber, Kupfer, Bronze, Tombak und Messing statt und geschieht mittelst eines Goldamalgams, das man aus 1 Th. zerkleinertem Golde und 8 Th. Quecksilber durch mäßiges Erhitzen und Umrühren in einem Schmelztiegel bereitet. Das Metallgemisch wird noch heiß in Wasser geworfen und gut ausgewaschen.

Mit diesem Amalgam werden die zu vergoldenden Gegenstände, nach dem sie sorgfältig gereinigt worden, überzogen. Bronze oder Messing etc. wird zuvor mit Quicksilver oder verdünntem salpetersaurem Quecksilbersalz bestrichen, wodurch sich auf der Oberfläche eine dünne Quecksilberhaut niederschlägt, welche die Anhaftung des aufzutragenden Amalgams begünstigt. Das mit Amalgam bestrichene Metall wird nun über Kohlen gehalten, wodurch das Quecksilber sich verflüchtigt. Soll die Vergoldung stärker seyn, so wird dieselbe Operation nach vorangegangener Reinigung des einmal vergoldeten Stückes nur wiederholt. Zuletzt wird die Waare, um die Farbe zu erhöhen, mit Stüchwachs (aus 6 Th. Wachs, 1 1/2 Bolus, 1 Grünspan und 1 Alaun) überstrichen und so lange erhitzt bis dieses verbrannt ist; hierauf in Wasser abgeseift und mit Weinsteinwasser abgebürstet.

Eisen und Stahl werden zuvor naß verkupfert, d. h. mit einer Kupfernitriollösung bestrichen, und schnell im Wasser abgeseift; man überzieht dann die Kupferdecke mit Goldamalgam und erhitzt dieses, um das Quecksilber abzutreiben.

Da die beim Vergolden mit Amalgam sich verflüchtigen den Quecksilberdämpfe der Gesundheit der Arbeiter sehr nachtheilig werden, so konstruirte D'arcet einen besondern Ofen für Feuervergolder, dessen Gebrauch die Arbeiter gegen alle Gefahr schützt. (S. D'arcet die Kunst Bronze zu vergolden aus dem Französischen von Blumhof 1823.)

Die Vergoldung des Porzellans und Glases geschieht durch Aufschmelzen theils von gefälltem Golde, theils von Muschel- oder Blattgolde, wie bereits oben im Originaltext erwähnt ist.

Eine besondere Art der Vergoldung kommt bei der Fabrikation der ächten und halbächten gelben Lyonischen Waaren vor; es werden

reiner Silber- oder Kupferstäbe mit dicken Goldblättern belegt, die erhitzt und erhitzt, wodurch das Gold ganz fest anhaftet und in dem auszunehmenden und zu Draht ausziehenden Metall sich bis zu einem Grade ausstreckt, und dieses stets einhüllt.

Die falsche Vergoldung kann auf trockenem und nassem Wege vorgenommen werden. Trocken geschieht sie mit fein zertheiltem porphyrischem Golde auf Silber oder Messing u., das durch Verbräunung von Schwammläppchen, die mit Chlorgoldauflösung getränkt und getrocknet werden, dargestellt wird. Man reibt das Goldpulver mit einem mit Kochsalzauslösung befeuchteten Korkholze ein, und polirt es auf der vergoldeten Fläche. Auf nassem Wege vergoldet man das Silber mittelst einer Auflösung von neutralem salzsaurem Quecksilberammoniak in Salpetersäure, in welchem man Gold auflöst; in diesem halben zur Syrupsdicke abgedampfte Auflösung wird das wohlgeräumte Metall eingetaucht. Kupfer, Tombak und Messing taucht man in eine verdünnte Chlor-Goldauflösung oder in Goldäther, aus denen sich das Gold metallisch niederschlägt. Eisen und Stahl können ebenfalls mit Goldäther schwach vergoldet werden.

Die falsche Vergoldung des Kupfers besteht darin, daß man Kupferstäbe mit einem Amalgam aus 1 Th. Zink und 12 Th. Goldäther und etwas Weinstein und Salzsäure siedet. Berzelius (Lehrbuch Bd. II. S. 315) findet es nicht erklärlich, warum in diesem Falle nach einer entgegengesetzten Ordnung das Zink durch Kupfer niedergeschlagen wird.

Messing bekommt eine schöne goldähnliche, starkglänzende Farbe, wenn man es wenige Augenblicke in ein Gemenge von Salpeterminerale



Capitel XXIII.

mium. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Die Metalle, welche in den letzten Capiteln dieses Buchs abgehandelt werden, finden sich alle in dem rohen, unedlen, inerz. Den trefflichen Untersuchungen von Berzelius verdanken wir es zu verdanken, daß jetzt eine detaillierte und genaue Geschichte dieser Metalle geliefert werden kann. Wir werden zuerst Osmium betrachten, und dann Iridium, Palladium, Rhodium und zuletzt Platin folgen lassen. Diese Anordnung ist vorzüglich geeignet, diese Metalle in analytischer Hinsicht zu betrachten. Es braucht hier kaum mehr Rede von den Verbindungen derselben mit bereits aufgeführten Metallen zu seyn; nur das Platin allein kommt selten in Verbindung mit einigen vor. Die Trennung dieser Metalle von einander ist übrigens eine der schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie.

2328. Das Osmium ist eines der zwitterartigen Metalle, welches auch füglich unter die nichtmetallischen Körper mit dem Arsenik gestellt werden kann, eben so gut aber auch unter die Metalle und zwar neben diejenigen, welchen es beigesellt. Es hat äußerst merkwürdige Eigenschaften aufzuweisen, und kommt gewöhnlich als Osmium-Iridium in Begleitung von Platin vor. Seine Entdeckung verdankt man Tennant.

Weiter unten wird gezeigt werden, wie aus jener Verbindung die Osmiumsäure gewonnen wird, die wir hier schon vorhanden voraussetzen.

Bergelius stellt das Osmium aus der Osmiumsäure dar, die er durch Quecksilber reducirt. Man nimmt zu diesem Behufe eine Auflösung von Osmiumsäure in Wasser, fügt so viel Salzsäure hinzu, daß alles Quecksilberoxyd in Chlorid verwandelt wird und ausserdem noch eine etwas größere Menge Quecksilbers als zur Reduktion erforderlich ist. Die Osmiumsäure wird durch das Quecksilber reducirt, es bildet sich ein Niederschlag, der ein pulveriges und ein flüssiges Osmiumamalgam nebst Chlorquecksilber enthält. Wird dieser Niederschlag in einer Röhre erhitzt, in welcher man trocknes Chlorgas leitet, so entbindet sich das Quecksilber nebst dem Chlorquecksilber und das Osmium bleibt als schwarzes mattes Pulver zurück.

Die Flüssigkeit, welche nach der Zersetzung durch Quecksilber zurückbleibt, enthält noch Osmium. Um dieses zu gewinnen, sättigt man das Ammoniak, dampft zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand in einem verschlossenen Gefäße. Das Quecksilber und der Salmiak verflüchtigen sich, während das Osmiumoxyd durch das Ammoniak reducirt wird und als Metall zurückbleibt.

Kein Verfahren zur Darstellung des Osmiums ist so bequem, als das von Bergelius jüngst beschriebene. Man zersetzt nämlich in einem verschlossenen Gefäße durch Erhitzung das Doppelsalz von salzsaurem Osmiumoxyd und

ist ungefähr 10; als Pulver aber hat es nur eine Dichtigkeit von 7.

Das Osmium oxydirt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur; ja selbst bei 100° oxydirt es sich noch nicht im erstoffgas; dagegen entzündet es sich als Pulver bei höher gesteigerter Temperatur. Im dichten Zustande färbt es sich auch bei hohen Hitze-graden, aber ohne Erglühen.

Die Salpetersäure löst es langsam auf, wenn es noch im Feuer gewesen ist; es bildet sich dann Osmiumsäure. Das Königswasser wirkt noch kräftiger, darauf ein bildet ebenfalls Osmiumsäure aber kein Chlorid. Ist das Osmium einmal stark erhitzt worden, so wird es von den Säuren nicht mehr angegriffen.

Salpeter und Kali verwandeln dieses Metall unter Wirkung der Luft in Osmiumsäure und bieten eigentlich beste Mittel zur Oxydation des im Feuer gewesenen, des in natürlich vorkommenden Legirungen vorhandenes Osmiums dar.

2529. Osmiumoxydul. Als Hydrat ist es dunkelbraun. Es verliert sein Wasser bei beginnender Rothglut, so daß sich dabei auch nur eine Spur von Oxyd sublimirt. Die oxydirenden Körper wirken darauf ein, wie auf Osmium selbst; brennbare Körper reduciren es dagegen. Das Hydrat löst sich langsam in den Säuren auf und giebt dunkel schwarze Solutionen. Diese krystallisiren nicht, sondern hinterlassen beim Abdampfen grüne oder grünlichbraune erdige Rückstände.

Man erhält dieses Oxyd, indem man das Doppelsalz von Osmium und Kalium durch Kali zerlegt. Einige Minuten nachdem das Kali zugefügt worden, trübt sich die Lösung und setzt Osmiumoxydulhydrat ab, welches noch das Kali enthält. Die Auflösung enthält dagegen noch das Osmiumoxyd, das sie schmutzig gelbgrün färbt. Das Oxydul besteht aus

1 At. Osmium	=	1244,21	92,5
1 At. Sauerstoff	=	100,00	7,5
		<hr/> 1344,21	<hr/> 100

fligkeit in Ketten, dem geschmolzenen Wachs ähneln. Die Auflösung ist farblos und besitzt allen der Säure.

Alkohol und Aether lösen die Osmiumsäure leicht auf. Auflösungen sind anfangs farblos, allein nach 24 st die Säure reducirt, indem sich Osmium als Pulver daraus absetzt. Der Talg und die Oele dieselbe Wirkung hervor. Ueberhaupt reduciren alle Körper diese Säure leicht, was manche sich dar- Erscheinungen leicht erklärt. So z. B. wenn man re in eine mit eingeriebenem Glasstöpsel versehen bringt, so wird schon der mit Talg geschmierte ch einigen Stunden schwarz, eben so das Papier ist und nach längerer Zeit die den nahe stehen- n befindlichen organischen Theile. Es geht dar- , wie äußerst flüchtig und leicht reducirbar diese

3 Wasserstoff wird sie bei dunkler Rothglut ohne en, reducirt; allein sie läßt sich auch in diesem chtigen, ohne reducirt zu werden. Bei gewöhn- deratur verwandelt sie den Schwefelwasserstoff in d Schwefel-osmium.

1 Gallustinctur und schweflichte Säure wird die re nur unvollkommen reducirt und blau gefärbt. s betrachtet die durch einen Ueberschuß von schwefe- re erzeugte blaue Substanz als ein schwefelsaures von Sesquiosybul und Drybul.

Osmiumsäure ist wahrscheinlich die beständigste der istufen des Osmiums; sie entsteht, wenn man Os- sauerstoffgase erhitzt. Bringt man etwas Osmium nd eines Platinbleches und hält es in eine Wein- , so wird diese plötzlich, da wo sie das Metall ufglänzend, gleich dem brennenden ölbildenden Gase. s sieht dieses Verhalten als besonders charakteri- wodurch man das Osmium am besten erkennen n findet es im Iridium wieder, wenn dieses n Osmium enthält. Bei diesem Versuche oxydirt

sich das Metall zuerst; das erzeugte Oxyd verflüchtigt und wird wieder in der Flamme auf Kosten des in 1 enthaltenen Wasserstoffs reducirt; die Flamme enthält in dem hellleuchtenden Theile Kohle und sehr feines Osmium, welche ihr als harte Körper den vortheilhaften Glanz ertheilen. Die Osmiumsäure enthält

1 At. Osmium	1244,21	75,68
4 At. Sauerstoff	400,00	24,32
	<hr/> 1644,21	<hr/> 100,00

Man erhält gewöhnlich die Osmiumsäure, wenn die Rückstände des Platinerzes scheidet, die stets osmium-Osmium enthalten. Nach Wollaston's Angabe: man drei Theile pulverisirtes Iridiumerz und 1 Th. Os- zusammen und bringt das Gemenge in einen kalten Tiegel. Man erhitzt nun den Tiegel bis er stark rothglühend ist. Die Masse teigig zu werden beginnt, wo sich dann Os- dämpfe entbinden. Man löst nun das Gemenge in wenig als möglich Wasser auf, gießt dann die erhaltene Lösung in eine Retorte, die Schwefelsäure und Wasser in gleichen Theilen enthält. Die Schwefelsäure muß nicht dem im angewandten Salpeter enthaltenen Kalium entsprechen. Ein Ueberschuß von ersterer schadet nicht. Man stillirt nun und erhält die sich verflüchtigende Osmiumsäure in der Vorlage als weiße Rinde, die sich an den Seiten derselben ansetzt. Hier schmilzt sie nach und nach zu einem

in der Flüssigkeit ein alkalisches Chlorid vorhanden, so wird das Osmiumchlorid nicht zersetzt. Dieses Chlorür enthält 1 At. Osmium $\equiv 73,76$ und 2 At. Chlor $\equiv 26,24$. Mit alkalischen Chloriden bildet es Doppelsalze, die sich leicht fällen lassen, wenn man die aus Osmiumchlorid dargestellten in schwachem Weingeist auflöst. Wird diese Flüssigkeit destillirt, so erhält man einen Rückstand von Osmium, die Doppelchloride des Chlorürs, die an ihrer grünen Farbe erkannt werden.

2333. Osmiumsesquichlorür. Für sich kennt man diese Verbindung nicht, allein nach Berzelius erhält sie, wenn das ammoniakhaltige Sesquichlorid durch Salzsäure aufgelöst wird. Durch Abdampfen der Auflösung erhält man eine schwarzbraune unkrystallisirbare Masse, die Wasser und Alkohol gelblichschwarz färbt.

Der lösliche Rückstand, welcher bei der Reduktion der Osmiumsäure durch Quecksilber und Salzsäure bleibt, scheint eine Verbindung von Quecksilberchlorid Osmiumsesquichlorür seyn. Nicht nur das Quecksilber, sondern selbst das Zink und das Eisen reduciren das auf solche Weise verbundene Osmium nicht. Die beiden letztern Metalle fällen das Quecksilber, indem sie an dessen Stelle treten, ohne auf das Osmium selbst einzuwirken.

2334. Osmiumchlorid. Es wird auch gebildet, wenn man Osmium in Chlor erhitzt; da es mehr Chlor enthält und flüchtiger ist als das Chlorür, so wird es erst später erzeugt, und condensirt sich weiter vorne in der Röhre, der der Versuch angestellt wird. Es ist ein dunkelrothes Pulver. Das Wasser löst es anfänglich auf, allein später setzt es dasselbe in Osmium und Osmiumchlorür, wodurch die Auflösung von Gelb in Grün übergeht. Später zerfällt es wieder in das Chlorür. Das Chlorid enthält 1 At. Osmium $\equiv 58,43$ und 4 At. Chlor $\equiv 41,57$. Es bildet mit dem Chlorür leicht darzustellende Verbindungen. Berzelius mischt gleiche Theile Chlorallum und metallisches Osmium und läßt bei gelinder Wärme Chlor darüber streichen. Hierdurch entsteht ein Doppelchlorid, das noch heiß schwarz erscheint, aber beim Erkalten die Farbe der Mennige annimmt.

Es enthält 1 At. Osmiumchlorid 69,45 und 1 At. Chlorium 30,55.

2535. Osmiumsesquichlorid. Berzelius hat die Existenz eines Chlorides an, das dem Sesquichlorid entspricht; isolirt ist es noch nicht dargestellt worden, allein vermuthet es in gewissen, besonders merkwürdigen Osmiumchloriden.

2536. Schwefel-osmium. Die wäßrige Auflösung des Osmiumoxydes wird durch Schwefelwasserstoff auf der Stelle zerlegt. Es setzt sich ein schwarzes Quadrifosphid aus der Solution ab, wenn man etwas Säure zusetzt. Wird dieser Niederschlag getrocknet und im luftleeren Raum erhitzt, so verliert er Schwefel, erglüht, verflüchtigt sich und wird grau metallisch glänzend, ohne ein Gas zu entbinden. Das rückständige Sulfurid ist zusammengesetzt aus 1 Atom Trisulfurid und 1 Atom Bisulfurid.

Der Wasserstoff zerlegt in der Hitze zwar langsam vollständig das Osmiumsulfurid; es entbindet sich Schwefelwasserstoff und reines Osmium bleibt zurück. Es giebt noch andere, aber bisher nicht näher untersuchte Sulfide.

2537. Ammoniak-Osmium. Man erhält es, wenn man überschüssiges Ammoniak auf osmiumsaures Osmium wirken läßt. Letzteres wird durch direkte Vereinigung der Bestandtheile dargestellt. Sobald man Ammoniak auf Osmiumflüssigkeit bringt, wird diese flüchtig. Es entsteht ein

Osmiumsalze.

1. **Drybulsalze.** Sie sind noch nicht näher untersucht, grün gefärbt und gewöhnlich auflöslich. Fast stets sind sie etwas alkalische Salze, weil im Osmiumorydul das Alkali noch vorhanden ist.

schwefelsaure Salz bildet eine dendritische, grün im Wasser auflösliche Masse.

salpetersaure Osmiumorydul ist firnißartig, durchgrünlich und auflöslich.

phosphorsaure Salz ist dunkelgrün, pulverig und unlöslich.

2. **Quioxybulsalze.** Sie sind braun und auflöslich, ändern sich aber leicht in unlösliche basische Salze. Sondern immer Ammonialsalze. Das schwefelsaure Salz ist glänzend wie ein Firniß und krystallisiert nicht.

salpetersaure Salz ist pulverig, braun und wenig löslich; man es, so zischt es wie feuchtes Schießpulver.

3. **Hydroxybulsalze.** Man kennt nur das schwefelsaure Salz, man durch Behandlung des Schwefelosmiums durch Erschuß von Salpetersäure erhält. Destillirt man die Lösung ab, so bleibt das Salz als syrupartige, dunkelbraune Masse zurück. Diese löst sich im Wasser leicht zusammenziehend, röthet Lakmus und färbt das Wasser gelb. Durch Alkalien wird es nicht getrübt, schweflichte Säure nicht blau gefärbt, wie dieß bei Osmiumsäure der Fall ist.

Capitel XIV.

Iridium. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

2339. Das Iridium wurde gleichzeitig mit dem Rhodium im rohen Platin entdeckt. Dieses Metall ist sehr hart, jedoch nicht so sehr wie das Rhodium. Das Iridium gleicht dem Platin sehr; es ist halb dehnbar, sehr hart, oder noch weniger schmelzbar als das Rhodium, hat auch mehrere Oxydationsstufen und oxydirt sich im fein zertheilten Zustand sehr leicht. Als dichte Masse ist es sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als selbst beim Rösten an der Luft unanfällig. Es zerlegt das Wasser unter keiner Bedingung. Die einfachen Säuren greifen es nicht an; sogar Königswasser wirkt, selbst wenn das Metall pulverförmig ist, nicht darauf ein; dagegen wird es durch Salpeter oder bei gleichzeitiger Einwirkung der Luft durch Alkali angegriffen, und bildet damit eine Verbindung, welche durch Wasser in eine unlösliche

Das ammoniakhaltige Wasser ist bestimmt, die Osmium-
e zu verdichten, welche sich während dieser Reaktion bil-
und fortgeht. Man zerschlägt dann die Retorte, löst den
Kstand in kaltem Wasser auf, welches der basischen os-
m- und iridiumsauren Verbindungen sich bemächtigt,
rend die sauren Salze des Osmiums und Iridiums bei
nicht angegriffenen Erze als unlöslicher Rückstand ver-
ben. Man gießt die Flüssigkeit ab, und gießt Salzsäure
ziemlich viel Salpetersäure zu, um die Bildung von
or-Osmium zu vermeiden, indem dann dieses Metall
ständig in flüchtige Säure verwandelt wird. Man bringt
auf die Flüssigkeit in eine gläserne Retorte, die in eine
ästete Vorlage mündet und destillirt. Die Osmiumsäure
bindet sich nun mit einem großen Theil des Säureüber-
asses, und es bleibt dann Chloriridium gemengt mit Chlor-
nium nebst einem Antheil Salzsäure zurück.

Auf dieselbe Weise wird das saure osmium- und iri-
msaure Kali behandelt. Da aber die Anwesenheit von
das nicht aufgelöstem Erze während der Destillation durch
oßen eine starke Erschütterung der Retorte verursacht, so
ß man die Auflösung bald abgießen. Die beiden Pro-
kte dürfen übrigens nicht miteinander gemengt werden.

Ist die Destillation beendigt, so vereinigt man beide
ickstände, filtrirt sie, giebt zur filtrirten Flüssigkeit Chlor-
ium und dampft dann zur Trockne ab; zuletzt mengt man
n trocknen Rückstand mit wasserfreiem kohlensaurem Na-
on und erhitzt die Masse in einer Retorte, indem man das
h noch verflüchtigende Osmiumoxyd auffängt. Das koh-
isaure Natron zersetzt nun das Chloriridium, so daß man
3 Rückstand ein Gemenge von Chlorkalium, Chlornatrium,
hlensaurem Natron und Iridiumoxyd erhält. Im Wasser
st sich dieser Rückstand mit Ausnahme des Iridiumoxydes
inz auf. Dieses Dryd hält jedoch immer noch Osmium
rück, zuweilen auch Platin und Rhodium.

Das Platin schafft man durch Königswasser weg, in-
m man so lange damit behandelt, bis sich nichts mehr da-
on auflöst. Um das Rhodium abzuscheiden, schmelzt man
ie Masse mit saurem schwefelsaurem Kali.

Dasjenige Osmium, was nun noch hartnäckig zurückgehalten wird, kann nur durch öfters wiederholte Reduktionen und Abröstungen weggeschafft werden. Man erhitzt daher das Iridiumoryd bei gelinder Hitze in einem Strome von Wasserstoffgas bis zur vollständigen Reduktion und glüht dann das reduzirte Metall bis kein Geruch nach Osmiumsäure mehr wahrzunehmen ist. Diese Operation kann mehreren Male wiederholt werden, wobei aber Weißglut sorgfältig vermieden werden muß, weil beide Metalle sich dann so innig verbinden würden, daß das Osmium sich durch Kalpniren nicht mehr oxydiren würde.

Iridiumorydul. (Protoxide d'Iridium.)

2340. Es ist ein schwarzes schweres Pulver, das keinen Sauerstoff nur in der Rothglut entläßt. Es enthält

1 At. Iridium	=	1233,2	92,5
1 At. Sauerstoff	=	100,0	7,5
		1333,2	100,0

Von Kali wird es aufgelöst und die Auflösung scheint blau oder purpurn; die Säuren greifen es nicht an. Man bereitet es, indem man Chloriridium mit konzentrirter Kalialösung digerirt, den Niederschlag wohl abwäscht, und dann mit einer Säure behandelt, um das noch verbleibende Kali wegzuschaffen.

brennbaren Körper zersetzen es unter heftiger Detonation. Es enthält

2 At. Iridium	=	2466,4	89,16
3 At. Sauerstoff	=	300,0	10,84
		<hr/>	<hr/>
		2766,4	100,0

Dieses Oxyd ist in den Säuren gänzlich unlöslich, dagegen verbindet es sich aber mit den salzfähigen Basen. Es wird gebildet, wenn man Iridium an offener Luft mit Salpeter und Kalihydrat glüht; die beste Bereitungsart ist jedoch, wenn man ein Gemenge von einem Theil Chloriridium-Kalium und 2 Th. kohlensaures Kali miteinander glüht. Man erhält so Chlorkalium und Iridiumsesequiorxydul, die man durch Wasser voneinander trennt und um das Oxyd auch von den letzten Antheilen Kali zu scheiden, digerirt man es mit einer Säure.

Es existirt auch ein Hydrat dieses Esequiorxyduls, welches man aber stets nur mit etwas Alkali verbunden darstellen kann; es ist ein brauner voluminöser Niederschlag, der sich in Säuren auflöst und besondere Salze damit liefert, deren Auflösung zuweilen so dunkelbraun ist, daß sie einem Gemenge von Wasser und Venenblut gleicht. Man erhält dieses Hydrat durch Fällung des Iridiumsesequichlorürs durch ein Alkali; wendet man Ammoniak zur Fällung an, so explodirt das Produkt leicht durch Erwärmung.

Iridiumoxyd. (Bioxide d'Iridium.)

2342. Dieses Oxyd ist noch nie im isolirten Zustand dargestellt worden. Es besteht aus

1 At. Iridium	1233,2	86,05
2 At. Sauerstoff	200,0	13,95
	<hr/>	<hr/>
	1433,2	100,00

Es scheint sowohl in den kohlensauren Alkalien als in den Lethalkalien auflöslich zu seyn und bildet mit den Säuren eigenthümliche Salze.

Iridiumsesquioryd. (Tritoxyde d'Iridium)

2543. Man kennt dieses Dryd auch nur im verbundenen Zustande. Es enthält

1 At. Iridium	1233,2	80,435
3 At. Sauerstoff	300,0	19,565
	<hr/> 1533,2	<hr/> 100,0

Das Hydrat desselben ist bräunlich oder grünlich und enthält immer etwas Alkali, da dieses bei seiner Bereitung angewendet wird. Erhitzt man es, nachdem es trocknet worden, so verknistert es. Noch feucht wird es in der Salzsäure aufgelöst. Man erhält es, wenn man die wässrige Auflösung des Doppelsalzes von Unterhalb-Iridiumchlorid und Chlorkalium mit kohlensaurem Kali fällt, und gelinde erhitzt.

Es existirt noch eine andere Drydationsstufe des Iridiums, die eine Verbindung des Iridiumorydes mit Sauerstoff zu seyn scheint; es ist dieses das blaue Iridium mehrerer Chemiker. Man stellt es dar, indem man Verbindungen des Iridiumchlorides mit andern Chloriden mit überschüssigem Ammoniak behandelt. Man dampft die Flüssigkeit ab, und wenn sich kein Ammoniak mehr abdet, so setzt sich das blaue Dryd ab. Es ist in Säuren mit dunkelblauer Farbe auflöslich.

so löst sich etwas davon auf, und dient als Beweis, daß Unlöslichkeit des Festern nur von der Bereitungsart abhängt. Dieses Chlorür enthält 1 At. Iridium 73,59 und 2 At. Or 26,41 und verbindet sich leicht mit andern Chloriden.

Iridiumsesquichlorür. (Sesquichlorure d'Iridium.)

2345. Wird Iridium mit Kali und Salpeter geglüht, nachher mit Salpetersäure übersättigt, so setzt sich ein Öl daraus ab, welches, nachdem es wohlausgewaschen in Salzsäure aufgelöst worden, Chlorür und Sesquichlorür bildet. Letzteres löst sich auf und färbt die Flüssigkeit schwarzbraun. Man dampft zur Trockne ab, löst die Masse wieder in Alkohol auf, der das Sesquichlorür aufnimmt, und erhält dann noch einen Rückstand von etwas Iridiumchlorür — Chlorkalium.

Das Iridiumsesquichlorür krystallisirt nicht, bildet eine zähe zerfließliche Masse, die das Wasser gelbbraunt. Es besteht aus 1 At. Iridium 65,0 u. 3 At. Chlor 35,0. Den alkalischen Chloriden bildet es Doppelverbindungen, aber durch einen Ueberschuß von aufgelösten kochenden Alkalimetallen vollständig wieder zerlegt werden können.

Es zerfällt dann das Sesquichlorür in Chlorür und Iridid, welche beide wiederum ihrerseits Doppelchloride Chlorkalium oder Chlornatrium bilden.

Iridiumchlorid. (Bichlorure d'Iridium.)

2346. Wird Iridium mit Kali und Salpeter geglüht, sublimirt es sich und das erhaltene wohlausgewaschene Dryas löst sich in Königswasser auf, und wird dadurch in Chlorür verwandelt. Da die Auflösung stets etwas Chlorkalium enthält, so muß man sie abdampfen, um es wegzunehmen. Die abgedampfte schwarze Masse ist fast reines Iridhydrat. Es verträgt eine hohe Temperatur, ohne sich zuersetzen. Im Wasser ist es auflöslich und färbt dasselbe dunkelroth; auch vom Alkohol wird es aufgelöst, ver-

man eine Auflösung von Iridium mit aufgelöst, so erhält man ein ähnliches Doppelchlorid, unlöslich, aber im Wasser dagegen leicht auflöslich, in der Hitze gänzlich zerfällt, indem Iridium stand bleibt. Diese Verbindung enthält 1 Iridium = 76 und 1 At. Salmiak = 24. Sie ist und die kleinsten Mengen können schon das tin-Ammoniak roth färben. Bauquelin färbt davon 40,000 Th. Wasser merklich färben können Ammoniak entfärbt sehr schnell die Auflösung dieser einen Niederschlag zu erzeugen; auch das Eisenorydul entfärbt es auf der Stelle. Der Sauerstoff, das Zink, das Eisen thun dasselbe, währen die Farbe wiederherstellt.

Schwefeliridium. (Sulfure d'Iridium.)

2547. Das Iridium verbindet sich nicht mit dem Schwefel, allein man erhält ein Iridiumsulfid, wenn gleiche Theile Schwefel und salzsaures Iridium der Destillation unterworfen werden. Dieses Sulfid enthält 1 At. Iridium = 75,4 und 2 At. Schwefel = 64. Schwefel scheint das Iridium sich in eben so leicht zu verbinden als mit dem Sauerstoff verbinden zu können, hält diese verschiedenen Sulphuride, wenn man die entsprechenden Chloride durch Schwefelwasserstoff fällen

glut nicht abgibt. Diese Sulphuride lösen sich entweder in kohlensaurem oder ätzendem Kali, so wie in den Schwefalialien auf; fällt man sie aus diesen Auflösungen durch Säure, so sind sie im Wasser auflöslich, es sey denn freie Säure zugleich vorhanden ist.

Die auf nassem Wege bereiteten und nicht ausgetrockneten Sulphuride lösen sich schon in der Kälte ohne Rückstand in Salpetersäure auf und verwandeln sich in schwefelsalze, deren Natur nach der Beschaffenheit des angewendeten Sulphurides variirt; die erhaltene Auflösung ist bald dunkelgrünes schwefelsaures Iridiumoxydul, bald ein schwefelsaures Sesquioxymul, oder auch oranienfarbiges schwefelsaures Dryd.

Phosphoriridium. Phosphure d'Iridium.

2348. Es hat diese Verbindung viel Ähnlichkeit mit Iridiummetall; wird es an offener Luft bis zum Rothgluth erhitzt, so verbrennt es langsam, und verwandelt sich in phosphorsaures Iridiumoxyd und Iridiummetall. Man erhält es, indem man das Metall in Phosphordampf erhitzt.

Kohleniridium. (Carbone d'Iridium.)

2349. Hält man ein Stück Iridium in eine Weingeistflamme, so daß sie von allen Seiten umgeben ist, so bilden sich auf dessen Oberfläche schwarze blumenkohlähnliche Wärsen von Kohlenstoffiridium, die aus 1 At. Iridium 80,17 und 1 At. Kohlenstoff = 19,85 bestehen. Diese Verbindung ist schwarz und glanzlos wie Kienruß; sie verbrennt sehr leicht und hinterläßt metallisches Iridium, weshalb man bei der Gewinnung, nachdem sie sich angelegt hat, sie beim Herausnehmen aus der Flamme sogleich in kaltes Wasser tauchen

Iridiumlegirungen.

2350. Das Iridium verbindet sich in starker Hitze mit vielen Metallen; die dehnbaren können viel Iridium aufnehmen, ohne dadurch ihre Duktilität zu verlieren. Behan-

Die unreinen Abänderungen sind körnig mi
und wiegen 15,78. Dieses Osmium-Iridiu
mit dem rohen Platinerz vor.

Iridiumsalze.

2351. Die Iridiumsalze sind noch w
worden. Die Drybulsalze bilden sich, wenn
drat in Säuren auflöst. Sie sind gewöhn
krystallisiren nicht.

Von den Iridiumoxydsalzen kennt man
felsaure Salz; es ist gelb, krystallisirt nicht
fer und Alkohol auflöslich. Die Auflösung
wird nicht durch die Alkalien gefällt, giebt ab
rium einen rostgelben Niederschlag, der schwe
Iridiumoxyd gefärbter Baryt ist. Man bereit
saure Iridiumoxyd, wenn man Schwefelirid
tersäure auflöst und den Säureüberschuß ab
gelindes Glühen verliert es einen Theil sei
verwandelt sich in basisches braunes Salz, we
durch Kalziniren des Schwefeliridiums erhäl



Capitel XXV.

adium; binäre Verbindungen und Salze
dieses Metalls.

1352. Das Palladium gehört zu den edlen Metallen und wurde im Jahre 1803 von Wollaston im rohen Zustand entdeckt. Es ist grauweiß und etwas heller als Platin. Es steht in dieser Beziehung zwischen Platin und Silber. Es ist sehr dehnbar und nicht sonderlich elastisch. Sein Gewicht ist 11,3 im geschmolzenen Zustand, gewalzt wiegt es 11,86.

Es ist unschmelzbar, selbst bei der höchsten Temperatur der Defen, schmilzt aber vor dem Knallgebläse. Sobald Fluß kommt, kocht es, bildet Dämpfe und brennt dann anfangs sprühen. Es bildet sich Drydul bei einfacher Kalzination des Metalls, erhitzt man aber stärker, so reduzirt sich wieder. Durch Säuren wird es leicht angegriffen; konzentrirte Salpetersäure löst es langsam ohne Gasentwicklung auf, wenn man nämlich die Flüssigkeit nicht erhitzt, wodurch dann die salpetrische Säure sich zersetzen würde. Konzentrirte Schwefelsäure löst es unter Mitwirkung der Wärme auf. Vom Königswasser wird es sehr leicht aufgelöst. Von Salpeter und Kali wird es angegriffen. Es verbindet sich mit dem Schwefel direkte unter Licht- und Wärmezunahme. Läßt man eine geistige Jodauflösung auf Palladium verdampfen, so schwärzt sich dieses; diese Erscheinung aber zeigt sich nicht auf Platin. Das Palladium verbindet sich direkte mit Phosphor und Arsenik und bildet Legierungen mit den Metallen. Gegen Cyan äußert es eine Verwandtschaft.

Die Entdeckung des Palladium begleiteten hi berbare Umstände. Nachdem Wollaston eine Menge dieses Metalls dargestellt hatte, stellte er einem Londoner Kaufmann Namens Forster zum aus, indem er zugleich eine kurze anonyme Ankündigung, in welcher die Eigenschaften des neuen Metalls richtig und angegeben waren. Diese ungewe Weise der Bekanntmachung erregte einigen Zweifel Richtigkeit der Entdeckung und Che nevir suchte Zeit nachher in einer Denkschrift zu beweisen, daß d liche Metall nichts weiter als ein Platinamalgam sey. machte Wollaston sein Verfahren, das Palladium zu stellen, bekannt und allem Zweifel wurde nun vorgebeugt.

Wollaston erhielt das Palladium indem er tinery in Königswasser auflöste, die Auflösung zu gung des Säureüberschusses abdampfte, das rü Chlorid wieder in Wasser auflöste und nun zur Cyanquecksilber tropfenweise zusetzte; es fiel dann adium als ein blaßgelblich-weißes Pulver nieder.

Man kann auch das Palladium aus dem Zink abscheiden, der beim Fällen der Platinauflösungen miat bleibt. Man fällt alle Metalle durch Zinn und dann den Niederschlag durch Salzsäure und Wasser,

oppechloride zu scheiden, mischt man es mit dem dreifachen Gewichte Salmiak, glüht das Gemenge roth, und zieht den Rückstand aus. Es bleibt dann pulverförmiges Palladium zurück.

1. Das Palladium hämmerbar zu erhalten, muß das dargestellte Metall mit Schwefel verbunden, und das Gemisch, nachdem es geschmolzen worden, durch Umschmelzen mit Borax und etwas Salpeter gereinigt werden. Das gereinigte Palladium wird dann bei schwacher Rothglut auf einem Ziegel geröstet; hat es die Konsistenz eines Leinwandstoffs, so preßt man es zu einem länglich viereckigen, aber vollkommen flachen Kuchen zusammen. So nun auf der Reue langsam und bei gelinder Rothglut bis es schwammig erscheint; es entbindet sich während dieser Operation der Schwefel als schweflichte Säure, und es wird dann, wenn die Hitze sich vermindert. Sobald der Kuchen erkaltet ist, schlägt man ihn mit einem leichten Hammer, um die poröse schwammartige Beschaffenheit der Oberfläche zu vernichten. Dabei muß es wiederholt erhitzt werden, bis das Hämmern ganz gelinde und mit äußerster Vorsicht geschehen kann, bis es endlich stärkere Hammerschläge verträgt. Nach und nach wird es auf diese Weise so dicht, daß es durch die Walze gehen kann, um in beliebiger Dünne ausgestreckt werden zu können. Das so dargestellte Metall ist aber, wenn es erhitzt wird, sehr spröde, wahrscheinlich weil es noch etwas Schwefel enthält. Wollaston schmolz öfter das Palladium mit Schwefel für sich allein, fand es aber dann so hart und unbrauchbar, daß er immer wieder das erste Verfahren mußte.

diumorydul. (Oxide de palladium.)

3. Das Palladiumorydul ist schwarz, metallisch, und gleicht dem Manganüberoxyd. Es besteht aus

1 At. Palladium	=	665,89	86,94
1 At. Sauerstoff	=	100,00	13,06
		<hr/> 765,89	<hr/> 100,0

Durch starkes Glühen wird es reducirt und das haltene Metall ist grauglänzend. Das Drydul löst sich langsam in den Säuren auf, geht aber mit den Alkalien keine Verbindungen ein. Man erhält es, indem man das fettersaure Palladium durch Erhitzen zerlegt und den Rückstand gelinde glüht. Das Hydrat wird dargestellt, wenn man kohlensaures Alkali zu einer Auflösung desselben Salzes in Ueberschusse zugiebt; es ist dunkelbraun. In gelinder Hitze giebt es sein Wasser ab und bildet mit den Alkalien lösliche Salze.

Palladiumoryd. (Bioxide de palladium)

2554. Dieses Dryd, das man bisher nur in Verbindung mit andern Körpern erhielt, besteht aus

1 At. Palladium	665,89	76,9
1 At. Sauerstoff	200,0	23 1
	<hr/> 865,89	<hr/> 100,0

Es wird dasselbe erzeugt, wenn man entweder kohlensaures oder äzendes Kali nach und nach zu trockenem Palladium-Kalium gießt; es scheidet sich dann eine Verbindung von Palladiumoryd mit Kali und Wasser ab, die in einem Kaliüberschusse löslich ist. Diese Auflösung aber wird bald gallertartig und setzt viel mit Kali verbundenes Dryd ab. Wäscht man dieses mit kochendem Wasser, so verliert es

set sich Salzsäure, und es bleibt dunkelgelber, in Wasser unlöslicher Rückstand, der wahrscheinlich ein Drydchlorid länger fortgesetztes Erhitzen liefert zuletzt einen Metallstand. Das Dryd enthält

1 At. Palladium	665,89	60,03
2 At. Chlor	442,64	39,97
	<hr/> 1108,53	<hr/> 100,0

Das Palladium-Chlorür bildet Doppelchloride, z. B. Chlor-Palladium-Natrium, welches in vierseitigen Säurkrystallisirt. Es ist in Wasser auflöslich und in Alkohol löslich, weshalb letzterer es aus wässrigen Auflösungen in Form von krystallinischen, goldgelben glänzenden Blättchen verschlägt. Es besteht aus 1 At. Palladiumchlorür = 1 und 1 At. Chlorkalium = 45 69.

Das Chlor-Palladium-Natrium ist dem vorigen ähnlich, aber in Alkohol auflöslich und zieht aus der Luft Wasser an.

Auch ein Chlor-Palladium-Ammoniak existirt. Es löst sich in Wasser und sehr wenig in Alkohol auf und bildet ein blassfarbiges Pulver.

Palladiumchlorid. (Bichlorure de palladium.)

2356. Das Palladiumchlorid bildet sich, wenn man Eines Palladiumchlorür in Königswasser auflöst und die Flüssigkeit gelinde erhitzt. Es existirt nur im aufgelösten Zustand und erscheint dann ganz schwärzbraun. Man fand zusammengesetzt aus

1 At. Palladium	665,89	42,9
4 At. Chlor	885,28	57,1
	<hr/> 1551,17	<hr/> 100,0

Mit Wasser verdünnt, entbindet es Chlor und wird dadurch in Chlorür verwandelt. Durch Chlorkalium wird es gefällt, wodurch es leicht vom Chlorür unterschieden werden kann. Das hierdurch erzeugte Doppelchlorid ist im kalten Wasser wenig löslich, durch warmes Wasser aber wird es zum Theil zerlegt und es scheidet sich Salzsäure ab, während Palladium als Dryd niederschlägt. Erhitzt man das

Ehlorid bis zum Schmelzpunkt, so giebt es Ehlor ab und verwandelt sich in Ehlorür.

Schwefelpalladium. (Sulfure de palladium.)

2357. Diese Verbindung ist graulich-weiß, metallisch glänzend, schmelzbar und zerfällt sich durch Rösten allmählig; man erhält dann ein bräunlich rothes Pulver, welches schwefelsaures Palladiumoxyd zu seyn scheint, und sich bei sehr gesteigerter Temperatur reduzirt. Wollaston erhielt durch Schmelzen desselben mit Borax sehr cohärentes Palladium, das gehämmert, geschmiedet und gewalzt werden konnte.

Dieses Sulphurid enthält 25,2 Schwefel. Man bereitet es, indem man entweder pulverförmiges Palladium mit Schwefel erhitzt oder eine Palladiumauflösung durch Schwefelwasserstoff fället.

Selenpalladium. (Séléniure de palladium)

2358. Das Palladium verbindet sich leicht mit dem Selen unter Wärmeentbindung. Die Verbindung ist grau, kohärent, schmilzt aber nicht. Vor dem Löthrohr verliert sie Selen und bei sehr hohen Hitzgraden schmilzt sie zu einem weißlichgrauen spröden Metallkorn zusammen, das noch Selen enthält.

Niederschlag; enthält es Kupfer, so reißt der Niederschlag etwas davon nieder und färbt sich dadurch grünlich. Es kann dann nur durch die oben bezeichneten Mittel wieder eschieden werden.

Palladiumcyanid. (Bicyanure de palladium.)

2360. Es ist blagroth, nicht sehr beständig, und wird zertrümmert, indem man das früher erwähnte Palladiumchlorid-Äthlorfatum durch eine Auflösung von Cyanquecksilber fället.

Rohlenpalladium. (Carbure de palladium.)

2361. Diese Verbindung erhält man, wenn man Palladiumblech in eine Weingeistflamme hält; sie ist schwarz und leicht reduzirbar.

Palladiumlegirungen.

2362. Mit Eisen, Zinn, Blei, Wismuth und Kupfer bildet das Palladium harte und spröde Legirungen. Das Palladiumsilber ist hart, aber nicht spröde; Goldpalladium ist zehubar und härter als das Gold. Etwas Palladium zerstört schnell die Farbe des Goldes. Auch mit Nickel bildet es eine dehnbare Legirung.

Platin und Palladium vereinigen sich in allen Verhältnissen, das Platin wird aber dadurch minder dehnbar und härter.

Palladium und Quecksilber bilden zwei Amalgame: das eine ist flüssig und wird durch Schütteln einer bedeutenden Menge Quecksilbers mit einer Palladiumauflösung erhalten; das andere stellt sich als schwarzes Pulver dar und wird bereitet, wenn man Palladium durch Quecksilber fället, und ersteres im Ueberschusse vorhanden ist. In der Weißglühhitze zerfällt es sich.

Man fand das Palladium sowohl mit Platin als auch mit Gold verbunden in der Natur.

Palladiumsalze.

2363. Die meisten Palladiumsalze sind auflöslich; die Drydsalze sind noch wenig untersucht. Die Drydulsalze sind

roth oder bräunlichgelb, in Auflösung aber sind sie sehr intensiv gelblich roth. Durch Kali wird das Drydul darnach als oranienfarbiges Hydrat gefällt. Der Schwefelwasserstoff schlägt sie dunkelbraun nieder. Die das Platin fallenden Metalle, so wie auch das schwefelsaure Eisenorydul fallen ebenfalls das Palladium als Metall. Diese Salze werden auch durch schweflichte Säure reduziert, wenn man zugleich Wärme anwendet. Auf gleiche Weise wirkt der Kohol reduzierend, wenn man ihn, mit Palladiumsalzen gemengt, destillirt. Cyaneisenkalium fällt das Palladium aus seinen Auflösungen gelb als Cyaneisenpalladium. Durch Cyanquecksilber werden die Palladiumsalze farblos gefällt.

Die alkalischen Sulphuride erzeugen einen schwarzen Niederschlag. Das Zinnchlorür trübt die Palladiumauflösungen und fällt sie zuletzt braun; bei hinlänglicher Verdünnung erscheinen sie aber schön smaragdgrün.

Schwefelsaures Palladium erhält man durch Behandlung des Metalls mit Schwefelsäure, oder indem man diese Säure das salpetersaure Palladium zersetzt. Es ist roth, auflöslich, übrigens aber noch nicht genau untersucht. In der Rothglühhitze wird das Palladium durch wasser- schwefelsaures Kali angegriffen. Durch Kalzination des Schwefelpalladiums erhält man ein unlösliches basisches schwefelsaures Salz.

Das salpetersaure Palladium ist leicht durch Schwefelwasserstoff



Capitel XXVI.

Rhodium; binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

2364. Das Rhodium wurde im Jahr 1804 im rothen Platinerz entdeckt; es ist sehr selten, denn es finden sich höchstens davon nur Viertausendtel in demselben, und die Trennung ist sehr schwierig zu bewerkstelligen. Seine Farbe ähnelt der des Platins. Es ist dehnbar, jedoch minder als das Platin und sehr hart. Nach dem Iridium ist es das schwerschmelzbarste Metall, denn selbst vor dem Newmann'schen Knallgebläse läßt es sich nur äußerst schwer schmelzen; es erweicht eigentlich nur in dieser ungeheuer hohen Temperatur. Spez. Gew. = 10,6. In der Luft bei gewöhnlicher Temperatur erleidet es keine Veränderung; glüht man es aber als Pulver roth, so verwandelt es sich in ein intermediäres Dryd, das aus Drydul und Dryd zusammengesetzt ist. Dieses Dryd reducirt sich wiederum bei höherer Temperatur. Von Säuren wird das Rhodium nicht angegriffen, selbst nicht von concentrirter Salpetersäure. Im reinsten Zustande greift auch das concentrirte kochende Königswasser es nicht an; dagegen wird es als Legirung von demselben aufgelöst. Der Salpeter greift es auf trockenem Wege an, am leichtesten aber wird es von einem Gemenge aus Salpeter und Kali in Dryd verwandelt. Mit Schwefel, Phosphor und Arsenik verbindet sich das Rhodium direct, und mit mehreren Metallen bildet es meistens harte, spröde, nicht hämmerbare Legirungen.

Behandelt man das Platinerz mit Königswasser und hebt aus der Auflösung das Platin durch Salmiak und

das Palladium durch Cyanquecksilber, so kann aus der vollständigen Flüssigkeit das Rhodium gewonnen werden.

Zu dem Behufe fügt man zur Flüssigkeit Salzsäure, um das überschüssige Cyanquecksilber und Kochsalz zu setzen. Man dampft dann zur Trockne ab, und wäscht die Masse mit Alkohol aus. Es löst sich nun alles auf mit Ausnahme des Doppelschlorides von Rhodium und Natrium, das als schönes dunkelrothes Pulver zurückbleibt. Wird dieses getrocknet und in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so verwandelt es sich in Rhodiummetall und Kochsalz, welches letztere durch Auslaugen davon getrennt werden kann. Man hat dann Rhodium vollkommen rein.

Eine der charakteristischsten Eigenschaften des Rhodiums ist die Wirkung, welche das doppelschwefelsaure Kali darauf ausübt. Diese von Berzelius gemachte Beobachtung kann vorthailhaft bei der Behandlung der Platinrückstände auf Rhodium angewendet werden. Erhitzt man nämlich das Rhodium mit dem fünffachen Gewichte doppelschwefelsauren Kali's, so wird es davon angegriffen, und es bildet sich ein schwefelsaures Doppelsalz von Kali und Rhodium. Da das Rhodium eine große Menge von doppelschwefelsaurem Kali zu seiner vollständigen Drydation bedarf, so muß man den Tiegel von Zeit zu Zeit aus dem Feuer nehmen, Schwefelsäure hinzugeben, um wieder doppelschwefelsaures Kali

Glühen erhaltene Masse mit Salpetersäure behandelt, welche das Kali auflöst und das erzeugte Rhodium-Sesquiorxyd zurückläßt und zwar als ein grünlich graues Hydrat. Es besteht aus

2 At. Rhodium	1302,8	81,28
3 At. Sauerstoff	300,0	18,72
	<hr/> 1602,8	<hr/> 100,0

Die übrigen Drydationsstufen des Rhodiums sind salzähnliche Verbindungen, die aus veränderlichen Proportionen von Dryd und Sesquiorxyd zusammengesetzt sind.

Das erste dieser salzähnlichen Dryde bildet sich, wenn man pulverförmiges Rhodium rothglüht; es vermehrt dann sein Gewicht um 15 $\frac{1}{4}$ Prozent und verwandelt sich in ein schwarzes Pulver, welches Dryd zu seyn scheint. Führt man mit dem Glühen noch fort, so vermehrt sich das Gewicht ebenfalls noch weiter, und zwar um 3 Prozent; indem sich ein neues Produkt bildet, das aus 3 At. Dryd und 1 At. Sesquiorxyd ($R^3O^3 + R^2O^3$) zusammengesetzt zu seyn scheint.

Ein zweites salzähnliches Dryd, bestehend aus 2 At. Dryd und 1 At. Sesquiorxyd ($R^2O^2 + R^2O^3$) entsteht, wenn man das rosenfarbige Rhodiumchlorid durch eine kochende Kalilauge zersetzt. Es stellt sich als eine gallertähnliche, wasserhaltige, bräunlichgelbe ins Graue sich ziehende Masse dar. Bringt man dieses Dryd mit Salzsäure zusammen, so erhält man ein auflösliches und unlösliches Chlorid.

Glüht man endlich ein Gemenge von Chlorrhodium-Kalium und kohlen-saurem Natron, so verliert das Rhodiumoxyd, welches sich eigentlich bilden sollte, einen Antheil Sauerstoff und wird ein salzähnliches Dryd, welches aus 1 At. Rhodiumoxyd und 3 At. Sesquiorxyd ($RO + 3R^2O^3$) oder aus 1 At. Dryd u. 4 At. Sesquiorxyd zusammengesetzt zu seyn scheint.

2366. Rhodiumchloride. Das Rhodiumsesquichlorid ist eine schwarzbraune nicht krystallinische Masse, die, ohne zersetzt zu werden, eine ziemlich starke Hitze verträgt; in sehr hoher Temperatur verwandelt sie sich in Metall und Chlor, ohne erst eine Zwischenverbindungsstufe zu bilden. An der Luft zerfließt sie zu einer braunen, syrupähnlichen

Flüssigkeit, die in Wasser aufgelöst schön roth erscheint, und metallisch abstringirend schmeckt. Dieses Sesquichlorid besteht aus 1 At. Rhodium = 651,4 und 3 At. Chlor 663,9.

Man bereitet es, wenn man aufgelöste Flußkieselsäure nach und nach einer Auflösung von Chlorrhodium-Kalium zusetzt; man hört mit dem Zusetzen auf, sobald sich mehr ferner Fluor-Silicium-Kalium bildet. Die Auflösung wird dann filtrirt, zur Trockne abgedampft, mit Salzsäure versetzt und aufs Neue zur Trockne abgedampft.

Ein anderes Chlorid erhält man durch Erhitzen des feinpulverisirten Metalls in einem Strom von Chlorgas. Es ist ein rosenrothes Pulver, das sich weder in Wasser noch in Säuren auflöst, und aus $RCh^2 + RCh^3$ zusammengesetzt seyn scheint.

Das Rhodiumsesquichlorid bildet mit dem Chlorkalium metallischen salzartige Verbindungen.

2367. Schwefelrhodium. Es ist bläulich weiß, metallisch-glänzend, schmelzbar und zerfällt sich durch bloßes Erhitzen nicht, wohl aber durch Kalziniren an der Luft und verwandelt sich in diesem Falle in Dryd. Es enthält 1 At. Rhodium 76,4 und 1 At. Schwefel 23,6.

Phosphor- und Arsenik-Rhodium sind sehr spröde und leicht zerseßbar durch Kalzination.

2368. Rhodiumlegirungen. Dieses Metall ver-

Stande dunkelroth, dagegen verdünnt erscheinen sie gelb, braun oder rosenfarb. Die Alkalkalien bilden damit einen grünlichen, gelben Niederschlag von Sesquiorxydhydrat; durch kohlensaure Alkalien werden sie nicht gefällt. Zink und Eisen schlagen das Rhodium metallisch nieder; schweflichte Säure trübt dagegen die Auflösungen gar nicht. Schwefelwasserstoff fällt aus den Auflösungen unter Erwärnung nach einiger Zeit Schwefelrhodium. Gelbes Cyaneisenkalium erzeugt keinen Niederschlag, eben so wenig Schwefelwasserstoffsaures Kali und Ammoniak.

Schwefelsaures Rhodium bereitet man durch Auflösen des auf nassem Wege dargestellten Schwefelrhodiums in Salpetersäure. Es ist im Wasser löslich, krystallisirt aber nicht, gleichwie die Doppelsalze von schwefelsaurem Rhodium-Kali, von denen man zwei Varietäten kennt.

Salpetersaures Rhodium erhält man durch Auflösen des Drydes in Salpetersäure; es ist dunkelroth und unkrystallisirbar. Dagegen krystallisirt das salpetersaure Rhodium-Natron, welches im Wasser leichtlöslich, unlöslich aber im Alkohol ist.

Platin. Binäre Verbindungen dieses Metalls.

2570. Das Platinerz wurde lange Metallurgen als eine werthlose Masse ganz lassen. Da indessen seine große Dichtigkeit fallenden Eigenschaften nach und nach die der Chemiker erregten, so untersuchte es Sch 1752 analytisch und erkannte darin ein neues Weißgold nannte, dem aber der Name Platin vom spanischen Wort plata (Silber) abgeleitet

Sehr große Mengen von Platin giengen Gewinnung des Goldes zu Grunde, da man daß das Gold damit verfälscht werden konnte schaffte. Nun aber sammelt man es sorgfältig fähr 40 Jahren wird das Platin technisch anfänglich hatte man mit großen Schwierigkeit um es als schmiedbare Barren herzustellen; aber ist dieß nicht mehr schwierig.

Die Einführung der Platingeräthschaften ratorien brachte eine gänzliche Umgestaltung tischen Chemie hervor. Die kostbaren Platin, nun die Anwendung sicherer und leichter Me

hr zäh und unter allen Metallen wird es durch die Wärme wenigsten ausgedehnt. Sein spezif. Gewicht variiert; geschmolzenen Zustand hat es 19,5, gewalzt oder gehämmert aber geht dasselbe bis zu 21,4 oder 21,5.

Im stärksten Feuer eines Ofens ist es unschmelzbar, es kann es vor dem Knallgebläse ohne Schwierigkeit zum Schmelzen gebracht werden. Sobald es geschmolzen ist, sprüht es auf allen Seiten Funken, die in der Luft brennen, als wenn sich ein feines Korn Dryd dabei bildete. Man kann es selbst zu einem feinen Korn in einem kohlengefütterten Ziegel zusammen-

schmelzen, es ist aber dann spröde und brüchig, was von einem geringen Gehalt an Kiesel herrührt. Das Platin ist nicht verflüchtigbar. Es oxydirt sich in der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in hohen Hitzgraden. Das Feuer zerlegt es unter keiner Bedingung. Von Salpetersäure wird das reine Platin nicht angegriffen, dagegen löst es sich darin auf, wenn es mit andern in dieser Säure löslichen Metallen, wie z. B. mit Silber legirt ist. Die Schwefelsäure und Salzsäure greifen es nicht an; konzentrirtes Salpetersäure wirkt dagegen sehr kräftig darauf ein; man setzt dieses zu dem Behufe aus 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Salzsäure.

Von den Alkalien wird es in der Glühhitze angegriffen, Natron jedoch schwächer als vom Kali und von diesem wiederum minder stark als vom Lithion. Der Salpeter zeigt keine Einwirkung darauf, noch stärker aber ein Gemenge von Salpeter und Kali; ebenso die höheren Schwefelungen der Alkalimetalle.

Der Schwefel wirkt nicht auf Platin in Masse, wohl aber auf das fein zertheilte Metall. Phosphor und Arsenik verbinden sich leicht damit. Mit Chlorgas vereinigt es sich leicht ohne Wärmeentwicklung. Mit mehreren Metallen bildet es Legirungen.

Man erhält das Platin in verschiedenen Kohäsionszuständen, und dann zeigt es so besondere und veränderliche Eigenschaften, daß dieselben hier eine nähere Betrachtung verdienen. Man unterscheidet in dieser Beziehung das Platin als dichte Masse, den Platinschwamm, das gefällte Pla-

stoffs zu verwirren. Es erglüht dann
macht dasselbe explodiren. Diese Wirkung
rer, wenn man die zusammengerollten
konzentrirter Salpetersäure erwärmt und
Nachdem es wiederum erkaltet ist, wirkt
als vor dieser Behandlung.

Das schwammartige Platin rührt v
des salzsauren Platin-Ammoniak's mittelst
stellt sich als sehr poröse, wenig zusammenh
me dar. In einem Gasgemenge von Sa
ferstoff erglüht es plötzlich und bewirkt un
chemische Vereinigung desselben. Ein noch
des Produkt erhält man durch Verbrennen
saure Platinauflösung getauchten Papiers
Asche enthält sehr feinertheiltes Platin, da
die Verbindung beider Gase zu bewirken,
besitzt.

Fällt man eine sehr saure Platinaufl
so erhält man sehr feines Platinpulver, da
dige Eigenschaft in einem wahrhaft äußere
besitzt. Die kleinste Menge davon reicht sch
gemenge zur Explosion zu bringen.

Unter allen Platinarten zeigt jedoch
nanntes Platinschwarz Eigenschaften,
besonderen Aufmerksamkeit werth sind. U
zu erhalten, muß man reines Chlorplatin

das man noch mit etwas Alkohol kocht, um die Reak-
tion zu beendigen, und hierauf nun abwechselnd mit Salz-
säure behandelt, um das Kali wegzuschaffen, und mit Kali
die Salzsäure fortzubringen; zuletzt wird es mit Wasser
gekocht, um es von Chlorkalium zu reinigen. Das An-
sehen mit Wasser wird 4—5 mal wiederholt, und zuletzt der
Niederschlag in Platinschälchen getrocknet, so daß der Kontakt
mit einem Filter oder irgend einem andern organischen Stoffe
vermieden wird.

Das erhaltene schwarze Pulver ist körnig und rauh;
in der Luft oder im Sauerstoffgase entzündet es sich nicht,
mit Wasserstoff in Berührung, vermag es kein Wasser zu
ziehen; stark an der Luft geglüht, verliert es nicht an Gewicht.
In der Kali noch Salzsäure bewirken eine Veränderung an
seiner Farbe; mit Hilfe der Wärme kann es leicht in Königs-
wasser aufgelöst werden, und verwandelt sich dann in Chlor-
wasser. Mit etwas Alkohol befeuchtet, zeigt es kein Aufbrau-
en; sobald man aber den Versuch an offener Luft oder noch
in dem Sauerstoffgase anstellt, so erglüht es lebhaft und
wird glühend so lange noch Alkohol vorhanden ist, und die-
se verwandelt sich in Essigsäure. Diese Erscheinung ist zu-
nehmend von Sauerstoffabsorption begleitet.

Läßt man an offener Luft einen Strom Wasserstoff auf
das Pulver gehen, so entzündet sich das Gas augenblicklich;
kleinste Körnchen von Platinschwarz bewirkt schon dasselbe.
Jedes Platinpräparat absorbiert die Gase im hohen Grade;
Wasserstoff absorbiert es z. B. das 745fache seines
Umfangs.

Platinerz kommt an verschiedenen Punkten der Erde
vor, immer aber in demselben Sande, der zugleich Gold
und Diamanten führt. Man findet es in Choco, in Peru, in
Sizilien nahe bei Santa Fe de Bagota. Boussingault fand
zuletzt erst vor Kurzem einen Platingang auf. Jüngst erst
hat man zwei andere Orte des Vorkommens von Platin in
Sizilien am Fuße des Uralgebirges entdeckt; es findet sich
zuletzt auch wie in Amerika im goldführenden Sande.

Alle amerikanischen Platinerze sind sich gleich, und die
europäischen unterscheiden sich nur wenig davon. Die erstern

diese das auf der Oberfläche sich befindliche nimmt.

Die Mischung dieser Erze ist sehr. Zuweilen findet man etwas hämmerbare und wiegen. Sie enthalten noch Palladium, Osmium. Es giebt auch Körner, welche aus Osmium und Platin bestehen und das Palladium. Sie sind mit andern gemengt, lassen sich nicht davon sondern; ihre Struktur ist fast wie die sie nur selten und ziemlich klein. In andern wiederum herrscht das Iridium vor; sie enthalten noch Osmium, gleichen den Platinspröden. Sie wiegen 19,5. Man findet auch Blättchen, sowie Goldamalgam, welches von dem Erze herrührt. Und endlich ist das Zinn, Zinn, Chromeisen, Titaneisen, Schwefelkupfer gemengt.

Platinorydul. (Protoxide de

2371. Das Drydul ist schwarz, sehr leicht der Kohle. Es zerfällt sich leicht, und wird und zwar mit einer Art von D. Schwefelsäure und Salzsäure lösen es auf. Pflanzensäuren im Augenblicke seiner Entzündung brennbare Körper wird es leicht reduziert. es mit Säuren kühlt. Und sehr wenig...

Das Drydul kann nur schwierig rein dargestellt werden. Am besten gelingt die Bereitung, wenn man Platin durch überschüssiges Alkali zerlegt. Das Drydul löst sich in dem Alkaliüberschusse auf und färbt ihn grün. Durch Weinsäure wird es wieder aus dieser Auflösung als grünes Hydrat gefällt.

Platinoryd. (Peroxide de platine.)

2372. Das Platinoryd ist schwarz. Es bildet mit Wasser ein röthlichbraunes Hydrat, das dem Eisenoryd ähnlich ist, verliert aber diesen Wassergehalt sehr leicht durch Trocknung. Es verbindet sich sowohl mit Alkalien als mit Säuren, selbst mit den alkalischen Erden, so wie überhaupt den basischen Dryden. Es ist demnach leicht begreiflich, man es nur schwierig rein erhalten kann. Um es zu erhalten, zerlegt man das salpetersaure Dryd durch Natron, und man von diesem Alkali nach und nach so viel zugießt, als Salz zur Hälfte zerlegt ist. Das Platinhydrat fällt nieder, und die Flüssigkeit enthält nun ein Doppelsalz. Wenn man einen Ueberschuß anwendet, so erhielte man ein salpetersaures Platin als Niederschlag. Dieses Dryd ist

1 At. Platin	1233,2	86,05
2 At. Sauerstoff	200,0	13,95
	<hr/> 1433,2	<hr/> 100,00

Nach Edmund Davy soll auch ein zwischen beiden genannten Dryden stehendes Platinoryd existiren, das sich beim Rückstande findet, der nach der Einwirkung der Salpetersäure auf Ammoniumplatin bleibt. Berzelius glaubt, daß sich dasselbe bilde, wenn man Platin mit Alkalien zerlegt, allein die Eigenschaften dieses Drydes sind so verschieden, daß man es eher als ein bloßes Gemenge aus beiden vorerwähnten Dryden annehmen darf.

Platinchlorür. (Chlorure de platine.)

2373. Man bereitet dieses Chlorplatin indem man eine Salpetersäurelösung in Königswasser zur Trockne abdampft.

und verwandelt sich in auflösliches Chlorid Platin. Zugleich löst sich auch viel Chloridres in einer Chloridlösung löslich ist. wird es vollständig zerlegt. Die kauftischen setzen es gleichfalls, indem sie Drydul das sich im Alkaliüberschuß mit grüner Form mengt man aufgelöstes Platinchlorür mit Chlorkalium, so bildet sich Platinchlorür welchem ersteres die Rolle einer Säure spendung krystallisirt in rothen Prismen, die in Wasser, aber nicht im Alkohol auflösen. Sie Platinchlorür 64,23 und 1 At. Chlorkalium

Auf gleiche Weise erhält man Platinchlorid was unkrystallisirbar und sehr löslich

Platinchlorür — Salmiak wird ebenfalls krystallisirt sehr schön. Eine Verbindung Platin und Ammoniak ist im Wasser und Alkohol und selbst in Salzsäure; sie bildet überschüssiges Ammoniak einer Auflösung in Salzsäure zugebt. Dieses Salz ist unkrystallisirbar; es enthält 1 At. Platinchlorid 4 At. Ammoniak = 11,34.

Platinchlorid.

Hitze verwandelt es sich in ein salzartiges Chlorid, in-
 es Chlor verliert; durch stärkere Hitze wird es Chlorür.
 Rothglut verjagt alles Chlor daraus, so daß zuletzt nur
 in als schwammförmige Masse zurückbleibt. Das Chlor
 ist als eine Säure zu betrachten und bildet sehr bestimmt
 charakterisirte Doppelschloride mit den basischen Chloriden.
 Enthält 1 At. Platin = 58,22 und 4 At. Chlor = 41,78.

In concentrirten Auflösungen ist das Platinchlorid
 roth, gelb aber in sehr verdünnten Solutionen. Es
 ist in Wasser sehr auflöslich und krystallisirt beim Erkalten
 in Säulen. Ganz säurefrei ist dieses Chlorid sehr
 schwierig darzustellen. Gießt man concentrirte Schwefelsäure
 in eine concentrirte Platinlösung, so erhält man wasserfreies
 Chlorid als Niederschlag.

Giebt man salpetersaures Silber zur Auflösung so fällt
 Platin nieder, und man hat ein Gemenge von Chlorid-
 und Chlorplatin. Behandelt man diesen Niederschlag

mit Salzsäure, so löst sich alles Chlorplatin wieder auf.
 salpetersaure Quecksilberoxydul bringt dieselbe Wir-
 kung hervor.

Das Platinchlorid ist im Alkohol auflöslich.

Man bereitet es, indem man das Platin in Königs-
 wasser auflöst und zur Trockne abdampft. Es verbindet sich
 mit Chloriden der Alkali- und Erdmetalle. Diese Ver-
 bindungen werden durch Hitze nur dann zerstört, wenn die
 Temperatur höher ist, als die, welche zur Zersetzung der
 einfachen Chloride erforderlich ist; es verwandelt sich dann
 Chlorplatin in metallisches Platin.

Platin — Kaliumchlorid. (Chloroplatinate de
 potassium). Es ist pulverig, zitrongelb, im Wasser wenig lös-
 lich und unauflöslich im Alkohol. Ungesäuertes Wasser löst we-
 nig davon auf. Durch Schwefelwasserstoff und schwefelwasser-
 saure Salze wird es zersetzt, und durch Wasserstoff in der
 Wärme reducirt. Man erhält es durch Vermischen concentrirter
 Lösungen beider Chloride als körniges gelbes Pulver, krystal-
 linisch aber läßt es sich darstellen, wenn man es in viel kochendem
 Wasser auflöst, und die Auflösung sehr langsam wieder erkalten

de sodium). Diese Verbindung ist sowohl im Alkohol auflöslich. Sie ist ganz ähnlich zusammengesetzt, enthält aber ausserdem 100 Th. finden sich Chlornatrium, 20,8. und Wasser 19,2. Sie krystallisirt in dunklen Säulen, verliert in höherer Temperatur es aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder an.

Salzsaures Platin-Ammonia. Aus dieser Verbindung wird das metallische Platin dargestellt. Es ist ein dem Platin ähnliches gelbes Pulver, das im Wasser als dieses. Im Alkohol ist es gleich dem Platin. In der Rothglut wird es zerlegt in reines schwammiges Platin. Es entbindet Stickstoff, Salzsäure und Salmiak. Das Kali-Platin-Königswasser nicht zerlegt, wohl aber das Platin. Es bildet sich Chlorstickstoff; man muß daher vorsichtig zu Werke gehen, um alle Gefahr zu vermeiden. Die Verbindung besteht aus 1 At. Salmiak = 75,9 und enthält 44,32 P. Wasser und krystallisirt in D.

Platin-Barium-Chlorid. (Platin-Barium). Dieses Salz setzt sich in Form ab, wenn man ein Gemenge von wässriger Chlorwasserstoffsäure und überschüssigem aufgelöstem Chlorbarium

ene Masse ihr Krystallwasser und wird zersezt in Platinchlorbarium, welche als Rückstand bleiben.

Platin-Strontium-Chlorid. (Chloroplatinate strontium.) Man bereitet es auf gleiche Weise. Es ist sehr löslich im Wasser und nimmt schwierig eine regelmäßige Krystallform an.

Platin-Calcium-Chlorid. (Chloroplatinate calcium.) Auch dieses wird auf vorbesagte Weise bereitet, es aber krystallisirt zu erhalten, muß man Chlorcalcium Ueberschüsse anwenden, die Flüssigkeit bei gelinder Wärmedunst und die erhaltene Krystallmasse auf Glaspapier legen, um das abhärrende und deliquescirende Chlorium davon absorbiren zu lassen. Die Krystalle haben schiebene Form. Gelinde erhitzt zerfallen sie, an der Luft ziehen sie von selbst wieder Krystallwasser an.

Platin-Magnesium-Chlorid. (Chloroplatinate magnesium.) Es wird wie die vorigen bereitet, ist gelb und verschieden krystallisirt. Gelinde erhitzt zerfällt nicht; in starker Hitze aber verwandelt es sich in ein ruhig gelbbraunes Pulver, das durch Absorption der Feuchtigkeit seine vorige Farbe wieder annimmt, und zusammenhang bekommt. Begießt man das Pulver mit Wasser, so zeigt sich dieselbe Erscheinung unter Wärmeerbindung.

Die Verbindungen des Platinchlorids mit Chloreisen, -zinn, -kobalt, -nickel, -cadmium etc. sind mit diesem isomorph und gelb gefärbt.

Schwefelplatin. (Sulfure de platine.)

2575. Das Schwefelplatin kann auf trockenem Wege dargestellt werden, indem man Platinschwamm mit Schwefelbrennflamme erhitzt. Es ist schwarzgrau, schwach metallisch glänzend und ziemlich schmelzbar. Starke Hitze zersezt es vollständig, wohl aber die Kalzination an der Luft.

entspricht dem Drydul und enthält 1 At. Platin = 85,8
1 At. Schwefel = 14,2.

Auf nassem Wege erhält man ein Doppelschwefelplatin, wenn man Schwefelwasserstoff in eine Platinauflösung

Kalzination beschleunigt verflüchtigt, das
es bleibt reines Platin zurück. Die Pl
den durch selenichtsaure Salze angegriffen,
rothglüht, ja sogar durch selenichtsaures Ar
man es darin zur Trockne abdampft. Die
verwandelt sich in Selenid und wird brän
den Tiegel wieder von Selen zu reinigen,
unbedeckt tüchtig aus.

2377. Phosphorplatin. (Phosph
Es ist bläulichgrau, schmelzbar, spröde, u
Hize zum Theil wieder zersetzt, vollkommen
haltendes Kalziniren an der Luft. Man berei
tinschwamm und Phosphor *).

2378. Arsenikplatin. (Arseniure d
ist grau, dunkler als das Platin und spröde.
mehrere Verbindungen dieser Art darstellen.
z. B. 2 Th. Platin, 2 Th. arsenichte Säure
so erhält man arseniksaures Kali und ein A
stehend aus 1 At. Platin 88,8 und 1 At. Ars
wiegt 16,4, ist in der Rothglut schmelzbar
in starker Hize, jedoch nie vollständig, indem
bindung mit geringerem Arsenikgehalte zurück
Kalzination wird es zwar leicht, allein nur
gewissen Punkte zersezt, denn die letzten S
senik lassen sich nie gänzlich daraus verjage
lana wurde dieses Verfahren für das aeciane

erhaltung des Platins gehalten, jetzt aber hat man es wieder
änzlich aufgegeben.

2379. Kieselplatin. (Siliciure de platine). Er-
hitzt man Platin mit Kieselerde und Kohle in einem irde-
nen Tiegel, so schmilzt das Metall und es erzeugt sich ein
wahres Kieselplatin, welches nicht mehr dehnbar ist.

2580. Borplatin. (Borure de platine.) Man
erhält es, indem man Platinschwamm mit Borsäure und
Kohle zusammenschmelzt.

2381. Knallplatin. (Platine fulminant). Man
kennt zwei Bereitungsarten für dasselbe, es ist aber nicht
unwahrscheinlich, daß die beiden dadurch erzeugten Pro-
dukte nicht identisch sind. Proust erhielt Knallplatin, in-
dem er Kali auf ammoniakhaltiges Chlorplatin wirken ließ.
Das Produkt detonirt minder leicht als das Knallgold und
es ist möglich, daß es Chlor enthalte.

Edmund Davy bereitet dagegen das Knallplatin auf
ähnliche Weise wie das Knallgold aus dem Goldaryd. Er
bereitet zuerst schwefelsaures Platin aus Schwefelplatin und
Salpetersäure und fügt dann der Auflösung Ammoniak im
Leberschusse hinzu. Es bildet sich ein Niederschlag, welchen
man mit einer starken Alkalilösung kocht, und nach und
nach zur Trockne abraucht. Man rührt den Rückstand nun
mit Wasser an, bringt ihn auf ein Filter und wäscht ihn
wohl aus. Das Produkt ist ein braunes oder schwar-
zes Pulver, welches bei 204°C heftig detonirt. Das Was-
ser wirkt nicht darauf ein, und die Säuren zersetzen es,
ohne ein Gas zu entbinden; es bilden sich in diesem Falle
Ammoniaksalze. Chlor und Schwefel zersetzen das Knallpla-
tin ebenfalls in der Hitze. Es enthält 73,7 Proz. Platin.
Sieht man es für ein hydratisches, ammoniakhaltiges Stic-
stoffmetall an, so ist es aus 3 At. Platin, 4 At. Stickstoff,
3 At. Ammoniak und 12 At. Wasser zusammengesetzt, und
hat dann in 100 Th. Platin 71,8, Stickstoff 7,0, Ammoniak
3,3, Wasser 12,9.

Platinlegirungen.

2382. Verbindet sich das Platin mit andern Metallen,
so zeigen sich während der Vereinigung alle Erscheinungen,

gierung, welche die schönste Politur annimmt. Platin enthält, wird dadurch sehr zäh und es Platin mit Eisen verbunden, so wird es weichen Zustände von den Säuren angegriffen von der Salpetersäure aufgelöst werden.

Mit Antimon bildet das Platin eine Legirung, die zum Theil durch Hitze, vollständig Zersetzung an der Luft zerfällt wird.

Das Zinn vereinigt sich in allen Verhältnissen Platin und die Legirungen sind je nach dem mehr oder minder spröde und schmelzbar. verbindet sich leicht damit; die Legirung zerfällt bei hohen Hitze und es bleibt dann als Platin.

Wismuth und Platin bilden sehr spröde durch Kupellation nicht vollkommen wieder

Mit Quecksilber verbindet sich das Platin; am leichtesten bewirkt man die Vereinigung Platinschwamm oder sehr feinen Draht mit der Hitze behandelt. Die Platindräthe, obgleich das Quecksilber, schwimmen auf diesem und deshalb auf den Boden niederdrücken, wenn sie sinken sollen. Das Quecksilber kann viel Platin ohne seinen flüssigen Zustand zu verlieren. Es bildet ein weiches Amalgam darstellen, welches nach

Kupfer und Platin vereinigen sich in jedem Verhältniß miteinander und bilden dehnbare oder spröde Legirungen von gelber oder weißer Farbe, je nach den Mischungsverhältnissen.

Das Silber vereinigt sich mit dem Platin in jedem Verhältniß. Die Legirungen sind schmelzbar und dehnbar, wenn das Silber vorherrscht. Von Salpetersäure werden sie angegriffen, und selbst das Platin vollständig aufgelöst, wenn es Silber in hinreichender Menge vorhanden ist. Auch von Schwefelsäure werden sie angegriffen; allein diese löst nur es Silber auf.

Gold und Platin können in jedem Verhältniß miteinander verbunden werden; die Legirungen sind schmelzbar. Das Platin zerstört die Farbe des Goldes, welche so empfindlich ist, daß man 2 Procent Platin schon sehr deutlich bemerkt.

Platinsalze.

2383. Man kennt bis jetzt nur wenige Platinsalze, die wohl durch das Drydul, als auch durch das Dryd gebildet werden. Die Drydulsalze sind olivengrün und grünlich gelb; es Kali fället sie schwarz und der Niederschlag ist in einem Alkaliüberschuß grün auflöslich. Die Drydsalze sind sthgelb oder braunroth; die meisten sind im Wasser löslich und können durch Weißglühitze so zersetzt werden, daß sie ihr Platinmetall hinterlassen. Das auf diese Weise bereicherte Platin ist ganz locker und schwammförmig. Aus diesen Salzen wird das Platin auch durch Eisen, Zink und Kupfer fällt. Der Schwefelwasserstoff und schwefelwasserstoffsaure Salze schlagen sie schwarz nieder.

Durch die Alkalien werden sie nur unvollständig gefället, weil basische Doppelsalze entstehen. Schwefelsaures Eisen Drydul bildet keinen Niederschlag, wenn nicht Quecksilber zugegen ist. Zinnchlorür fället sie nicht, färbt sie aber sehr intensiv roth, woran sie leicht erkannt werden. Ist die Auflösung verdünnt, so färbt sie sich gelb; ist sie aber neutral, entsteht ein gelber Niederschlag; man erkennt daran noch an Platin.

fallen ein; auch giebt es basische, unlöslich, wenn man es durch die Alkalien zerlegt. Das Drydul wird wie das schwefelsaure Salz es auch gleicht.

Das salpetersaure Dryd ist dunkelbraun, direkte Vereinigung des Platinorydes mit Sauerstoff, reitet, und wird leicht durch Abdampfen in Salz verwandelt. Es bildet basische Doppelsalze durch Alkalien zerlegt wird.

Analyse platinhaltiger Körper

2384. Das Platin wird immer als basisch bestimmt, indem man es aus seinen Verbindungen rein durch Eisen, Zink oder Quecksilber fällen kann. Im Fall bekommt man es als Amalgam, das durch Zerlegen zerlegt werden kann. Auch durch Glühen des Oxyds kann es zur quantitativen Bestimmung dargestellt werden. Endlich kann man es auch als Platin — Kalium bestimmen, wenn man dieses aus einer wässrigen Flüssigkeit niederschlägt und den Niederschlag mit Alkohol auswäscht.

Das Platin läßt sich leicht von andern Metallen trennen. Vom Kupfer scheidet man es, indem man es in Königswasser auflöst, und durch eine Lösung von Platin daraus fället. Auch durch Salpetersäure

es Silber dann durch überschüssige Salzsäure. Sollte die Auflösung nicht vollständig gewesen seyn, so wäre der Rückstand reines Platin. Platin und Gold können leicht geschieden werden: weder das eine noch das andere ist in Schwefelsäure oder Salpetersäure auflöslich. Reines Gold wird nie durch Salpetersäure angegriffen, dagegen löst diese Säure das Platin auf, wenn es mit Silber verbunden ist. Man darf also die Legirung nur mit Silber versetzen, und sie mit Salpetersäure behandeln; so erhält man das Gold allein im Rückstand. Das Platin kann sodann aus der Auflösung durch Salzsäure geschieden werden.

2385. Treibt man platinhaltiges Silber ab, so bietet Kupellation besondere Erscheinungen dar. Einige Proben Platin lassen sich leicht im Silber erkennen, denn das Silber ist weder glatt noch glänzend, und minder weiß. Bei einem Gehalt von 10 Proz. Platin ist der Blick sehr schwach durchtrübt. Ist nur $2\frac{1}{2}$ Prozent Platin vorhanden, so merkt man keinen Blick, das Korn steht nicht wie reines Silber aus und bleibt rauh. Um die Legirung von Silber und Platin zu kupelliren, ist eine bestimmte Menge Silbers nöthig und der Platiningehalt darf ein Drittel nicht übersteigen.

Durch Kupellation kann man alle im Feuer oxydirbaren Metalle vom Platin scheiden, Silber aber läßt sich auf dem Wege nicht davon trennen. Man verfährt dabei folgender Weise. Die Legirung wird so hergestellt, daß auf zwei Theile Silber ungefähr einen Theil Platin oder Gold enthält. Sollte sie einen zu geringen Platiningehalt haben, so setzt man statt dieses Metalls lieber Gold zu. Man bringt nun die Probe bei sehr starkem Feuer ab, schlägt das Silber platt, walzt es dann aus und verwandelt es in ein Kugelförmiges. Dieses wird nun in einen Probirkolben gegeben, mit reiner konzentrirter Schwefelsäure 10 Minuten gekocht und diese darauf abgegossen. Man giebt eine neue Säure darauf, läßt diese abermals 8–10 Minuten kochen und dekantirt wiederholt. Das Köllchen wird rein ausgewaschen und in einem kleinen absorbirenden Gefaß, wie solche zu Goldproben gebraucht werden, roth ge-

Platin zu verfälschen; allein glücklicher Weise Anwesenheit von Platin durch sehr einfache Umale bei der gewöhnlichen Probirmethode auffinblickt nicht, ist matt und grau. Es ist ferner krystallinisch. Bei der Scheidung mit Salzsich diese strohgelb, und es setzt sich schwarz am Boden des Kolbens ab. Fället man die tersaure Silberauflösung durch Salzsäure, f silber und fügt nun zum Filtrat Salmiak, so nen gelben Niederschlag. Diese Erscheinung Gegenwart des Platins. Handelt es sich aber titative Bestimmung, so stellen sich derselben rigkeiten entgegen, wenn man auf trockenem will. Man muß zuerst das Mischungsverhältni rung wenigstens ungefähr bestimmen, und z aufmerksame Prüfung der physischen Eigensch rung. Sollte hierzu jedoch die nöthige Uebun nimmt man zu folgendem Mittel seine Zuflu

Man löst die Legirung, welche Kupfer und Platin enthalten kann, in Königswasser Erwärmung auf, verdünnt die Solution mit 3 trirt dann. Das auf dem Filter bleibende G die Menge des vorhandenen Silbers. Die fkeit wird nun mit einem gleichen Volum Al und derselben dann Salmiak im Ueberschusse der filtrirt und der abgesetzene Niederschlag

ist. Die Flüssigkeit wird abgegossen und das rückständige Amalgam in einem Tiegel ausgeglüht, um das Gold zu halten. Der Gewichtsverlust, nachdem nämlich das Zinn des Silbers, Platin und Goldes von dem Gewichtergewandten Probe abgezogen worden, giebt den Kupfergehalt an. Ohne Zweifel könnte man auch auf diese Weise eine genauere Analyse machen, allein die Bestimmung des Platins würde doch stets erhebliche Schwierigkeiten darbieten. Man daher den nassen Weg einschlagen, so muß man sehr genau an Silber, Gold und Kupfer sehr genau zu bestimmen suchen; der Gewichtsverlust zeigt dann den Platingehalt an. Wir betrachten jedoch die Probe auf nassem Wege mehr als ein Hilfsmittel, um die Probe auf dem trocknen Wege genauer machen zu können. Jene kann dann, da in diesem Falle eine absolute Genauigkeit nicht nöthig ist, sehr schnell beendet werden, und hiernach kann auch die Kupellirung einzuschlagende Weg bestimmt werden.

2397. Chaudet fand, daß beim Probiren dieser vier Legirungen die Kupellirung zur Bestimmung des Silbers hinreicht. Das Silber kann aus dem rückständigen Silber mittelst Schwefelsäure ohne Verlust oder Mehrgehalt geschieden werden, wenn es nur in erforderlicher Menge vorhanden ist. Kann dieses Korn ausgewalzt werden, so ist weniger Silberzusatz nöthig, als wenn man es

vermahlen wegen mit dem Hammer plattschlagen mußte. Um dann endlich das Platin vom Gold zu trennen, giebt man wieder Silber zu und behandelt die Legirung durch Salpetersäure wie bei der gewöhnlichen Goldanalyse. Zu dem Ende muß das Korn 3 Th. Silber auf 1 Th. Gold enthalten und 6—7 Th. Gold auf 1 Th. Platin.

Man treibt es gewöhnlich einigemal ab, da die Legirung mit dem Platingehalte nur schwierig angegriffen wird. Wir führen hier drei Musterproben von Chaudet an.

Erste Legirung.	Kupfer	0,550
	Gold	0,100
	Platin	0,100
	Silber	0,250
		<hr/> 1,000

Man treibt zuerst auf der Kapelle bei 21° mit 14 Grammen Blei ab, und läßt die Kapelle der Ruffel bis zur Beendigung der Probe stehen. Die Luft zeigt den Kupfergehalt an. Das Korn wird gewalzt, 16 Minuten lang mit Schwefelsäure gekocht, dieselbe Operation mit frischer Säure abermals 8–10 Minuten lang vorgenommen. Man wäscht das Köllchen, wägt es; der Verlust ist das aufgelöste Silber. Man nun den Rückstand wieder auf die Kapelle mit 0,2 und 2,700 Silber. Das erhaltene Korn wird dann der gewöhnlichen Goldscheidung behandelt, und es wird gewöhnlich reines Gold, nachdem es dreimal mit Salp. behandelt worden ist. Um sich aber hievon Gewiß zu verschaffen, behandelt man es zum vierten Mal, und das Gewicht sich nicht weiter verändert, so zieht man 0,800 des zugefügten Goldes ab und findet so den Gehalt der Legirung. Der Verlust giebt den Platingehalt.

2te Legirung. Kupfer 0,200

Gold 0,020

Platin 0,200

Silber 0,580

1,000

Man kupellirt mit 8 Grammen Blei bei 21° bis zu einem erhebenden Gewichtsverlust zeigt die in der Legirung vorhandene Kupfermenge an. Man fügt nun 1,70 Gold

Man kupellirt mit 15 Grammen Blei beim stärksten. Das erhaltene Korn wird abermals mit $\frac{1}{4}$ Gramm abgetrieben. Der Verlust ist der Kupfergehalt. Zu erhält man hierbei etwas Uebergewicht. Das plattene Korn wird hierauf mit Schwefelsäure geschieden, dem Verlust ergibt sich der Silbergehalt. Man fügt nun Gold und 2,120 Silber hinzu, kupellirt und scheidet mal nach einander mit Salpetersäure. Das Röllchen nun mit 0,100 Platin und 2,715 Silber quartirt. Best man das auf's Neue erhaltene Probirröllchen dreinit Salpetersäure so bleibt reines Gold zurück.

Die zu probirenden Legirungen werden fast immer den aufgeführten ziemlich nahe stehen, oder können wenig doch diesen durch Zufügung genau bestimmter Metallen sehr ähnlich gemacht werden, so daß sich bei Befol eines der drei angezeigten Verfahrensarten keine Irrigkeiten darbieten werden.

Unter allen Analysen ist die des rohen Platinerzes die schwierigste. Es erklärt sich dieß theils aus dem sohen Verhalten der das Platin begleitenden Metalle, aus der Menge von Stoffen, die zugleich darin enthalten sind. Das Platinerz enthält Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium, Gold, Quecksilber, Blei, Kupfer, Titan, Chrom, Kieselgerde und Thonerde. Durch sorgfältiges Auslesen des Erzes kann die Analyse sehr vereinfacht werden; man kann auf diese Weise leicht das Titan, Chromeisen, so wie die Hyazinthen davon absondern. den Magnet wendet man an, um den sich daran hängenden Eisenglimmer nebst einer Legirung von Platin und Eisen abziehen. Soll die Analyse nur gemacht werden, um den Werth des Erzes beim Erlaufe zu bestimmen, darf man den Magnet nicht anwenden, weil er zugleich Platin mit fortnimmt.

Man wendet zu dem Ende verdünnte Salzsäure an, die das Eisen und Eisenoxyd auflöst. Hierauf glüht man das Erz in einem Strom von Kohlenäure, um das Quecksilber wegzuschaffen, und behandelt es dann mit schwachem

Königswasser, welches das Gold, Blei und Arsen:
Nach dieser Vorbereitung, die man ganz entbehren
kann, wenn das Erz vorher sorgfältig angedeutet ist, so
man die Körner und läßt konzentriertes Königswasser
einwirken.

2589. Zur Auflösung des Platinerzes enthält
gelöst 2 Gramm zu nehmen; zur Bestimmung der
ringer Menge vorhandenen Stoffe aber noch größe
mengen anzuwenden. Man kann im letztern Falle die
gen Bestandtheile unberücksichtigt lassen, und sucht den
einen Einzigen genauer zu bestimmen.

Die Auflösung muß in einer Glasretorte geschehen,
die man mit einer gekühlten Vorlage versehen. Die
destillirende Säure ist gelb, theils wegen eines Oxyd
theils weil von der Auflösung einzelne Tropfen her
schleudert werden können. Sobald die Flüssigkeit eine
konsistenz erlangt hat, wird die Destillation unterbrochen,
man giebt etwas Wasser in die Retorte und destillirt
fort. Die in die Vorlage gegangene Säure wird
wieder in die Retorte zurückgegossen, um auf das
das noch rückständige Erz einwirken zu können. In
derheblte Destillationen wird dasselbe endlich vollständig
gelöst. Die destillirten Flüssigkeiten enthalten Dämpfe
von der, bei öfters wiederholten Destillationen, sind

Iridium-Osmium auf das Filter gebracht ist, dampft die Waschwasser ab und gießt sie zu der salzigen Flüssigkeit. Zu dieser giebt man ihr doppeltes Volum Alkohol 0,833 spez. Gew. und dann eine gesättigte Auflösung Chlorkalium, so lange noch eine Fällung statt findet. Der Erschlag ist schön zitrongelb, wenn das rohe Erz nicht Kupfer enthält; im entgegengesetzten Falle aber kann der Erschlag alle Nuancen von röthlichgelb oder braungelb bis innoberroth annehmen. Man bringt ihn auf ein Filter wäscht ihn mit einem Gemenge von Alkohol und Chlorwasser aus. Das Ausfüßen wird so lange fortgesetzt bis die durchgelaufene Flüssigkeit nicht mehr durch Kupferwasserstoff getrübt wird. Man erhält so ein Salzkrystall und eine weingeistige Flüssigkeit, die besonders benutzt werden.

2390. Das auf dem Filter verbliebene Salzgemenge besteht aus Verbindungen der Platin-, Iridium-, Rhodium- und Palladium-Chloride mit Chlorkalium. Es wird nun getrocknet und mit einem gleichen Gewichte kohlensaurem Natron gemengt, in einen Porzellankübel gethan und so lange gelinde erhitzt, bis die Masse schwarz geworden. Die Chloride werden zersezt, das Kupfer reducirt und die übrigen Metalle oxydirt. Man zerlegt die Masse aus, um alle alkalischen Salze aufzulösen wiegt dann den getrockneten Rückstand.

Dieser wird hierauf mit der 5—6fachen Menge doppelschwefelsaurem Kali geschmolzen und die Operation so wiederholt, als sich das Salz noch färbt. Rhodium und Palladium verwandeln sich in doppelschwefelsaure Salze, welche durch Wasser aufgelöst werden können. Die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron versetzt und zur Trockne abgedampft; der Rückstand wird endlich in einem Platintiegel geglüht. Wird die Masse sodann mit Wasser behandelt, so lösen sich die Alkalisalze auf und ein Gemenge von Rhodium- und Palladiumoxyd bleibt zurück, welches man durch Wasserstoff reducirt. Das reducirte Metallgemenge wird dann mit Königswasser behandelt, in dem nur Palladium allein sich auflöst. Die Auflösung wird

Von 0,833 sp. Gew., welcher das freie Chlorkalium und Kupferdoppelschlorid auflöst. Es bleibt sonach nur das Iridiumdoppelschlorid zurück, in welchem 28,84 Proz. Platin enthalten ist. Die kupferhaltige Flüssigkeit wird durch bekanntes Mittel gefällt.

Das von der Salzsäure zurückgelassene Gemenge von Iridium- und Rhodium-Oxyd wird mit saurem schwefelsauren Kali behandelt um das Rhodium wegzuschaffen. Man prüft auch das Iridiumoxyd auf Platin, und wenn es vorhanden ist, es durch Königswasser von ersterem zu trennen.

2390. Die mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit enthält noch Chloreisen, Spuren von Iridium, Rhodium und Mangan; letzteres kann man ganz unbeachtet lassen. Eisen wird hierauf durch Salpetersäure vollkommen gelöst und durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag reißt Iridium und Rhodium nieder, das man wieder findet, wenn man das Oxyd durch Wasserstoff reduziert, und Eisen in Salzsäure auflöst; der schwarzpulverige Rückstand ist dann Rhodium und Iridium.

Die Flüssigkeit, aus der das Eisen gefällt worden, färbt man durch kohlensaures Natron, dampft zur Trockne ab und glüht den Rückstand; wird dieser hierauf mit Wasser ausgewaschen, so bleibt noch etwas Rhodium- und Iridium zurück.

Es ist klar, daß durch dieses Verfahren das Eisen titativ bestimmt werden kann, und daß man ferner, die beiden Gemenge von Iridium und Rhodium mit früher erhaltenen vereinigt und mit saurem schwefelsauren Kali behandelt werden, das Rhodium und Iridium getrennt daraus abscheiden kann.

Bereinigt man also die ähnlichen Produkte, so läßt sich die Analyse zwar sehr vereinfachen, allein sie bleibt dennoch eine der verwickeltesten und schwierigsten im Gebiete der Mineralchemie.

2393. Wir lassen hier noch die Resultate einiger Analysen folgen, welche Berzelius von mehreren Platinerzen gemacht hat.

Platinerz aus Barbacoas in der Provinz (Kolumbien). Es besteht aus größern und kleinern, die meist ungefähr ein Gramm wiegen. Berzelius fand in den größern Körnern Platin 81,30, Rhodium 1,46, Palladium 1,06, Osmium 1,03, Iridium 5,31, Quarz 0,60, Kalk 0,12.

Platinerz von Rischne Tagilsk in Sibirien sind dunkelgraue zum Theil magnetische Körner, und einige sogar polarkisch sind, und zwar so stark, daß sie Stahlbrautstücke ziehen. Berzelius analysirte die magnetischen und nicht magnetischen Körner besonders.

	Nichtmagnetisch.	Magnetisch.
Platin	78,94	75,58
Iridium	4,97	2,55
Rhodium	0,86	1,15
Palladium	0,28	0,30
Eisen	11,04	12,35
Kupfer	0,70	5,20
Osmiumiridium } in Körnern	1,00	-
} in Schuppen	0,96	-
unlösliche Stoffe	—	13
	98,75	97,88

Platinerz von Goroblagodat in Sibirien enthält keine magnetischen Körner und merkwürdiger Weise kein Iridium; nur in einzelnen Körnern fand Berzelius

Be zu dem vorhergehenden Kapitel XXVII.

Zu S. 270. Das Platin läßt sich zu den feinsten, kaum mit affneten Augen sichtbaren Drähten ausziehen (S. 717) und gleich Golde und Silber zu dünnen Blättchen schlagen, steht jedoch hierin Golde an Dehnbarkeit weit nach. Nach Wollaston ist die Kohäsion dieses Metalls so bedeutend, daß Drähte von $1/10$ Zoll im Durchmesser 400—500 Pfd. Gewicht zu tragen vermögen, ehe sie zerbrechen. Es läßt sich schweißen und durch diese Eigenschaft ist es möglich, das reine Platin in großen Massen ganz dicht darzustellen.

Die Anwendung des Platins ist bereits mannigfaltig und besonders dem Chemiker ist es unentbehrlich geworden. Man verfertigt darunter Dampfschalen, Tiegel, Löffelchen, Zängchen, Löthrobrspitzen, Draht, Retorten etc. In Schwefelsäure-Fabriken werden Destillirgefäße nebst großen Hebern (S. 191) und in Silberaffinerien Kessel aus Platin zur Auflösung des Silbers in concentrirter Schwefelsäure benützt. Die Zündlöcher der Gewehre werden in eingesetztes Platin bohrt; Goldarbeiten werden mit Platin ausgelegt; Platindraht zum Einsetzen falscher Zähne wie sonst Gold gebraucht. Glas, Porzellan und Steingut werden mit diesem Metall überzogen; eben so auch Kupfer damit plattiren. In Rußland ist es bereits als Geld eingeführt, und davon Stücke zu 3 und 5 Rubel geprägt. Der Werth dieses edlen Metalles ist ungefähr der 5fache des Silbers, seit langer Zeit schon kostet in Paris das Gramm Platin 1 Franken und ein Rubelstück wiegt 10,35 Grammen. Endlich erwähnen wir noch die Anwendung des Platinschwammes zu Zündmaschinen, die wir Döbereiner's höchstmerkwürdiger Entdeckung verdanken. Die Güte und Zuverlässigkeit dieser Feuerzeuge hängt allein von der Güte des Platinschwammes ab, der stets zündet, wenn er gehörig bereitet worden und keine Fremdartiges enthält. Defteres Auswaschen des citronengelben erschlags und endlich Auskochen in verdünnter Schwefelsäure liefert ein leuchtendes Ausglühen über der Weingeistlampe einen trefflichen Platinschwamm. Aber selbst der beste Platinschwamm verliert seine zündende Kraft nach Böttger's Beobachtung, wenn er längere Zeit in ammoniakhaltigen Atmosphäre sich befand, oder nur ein paar Sekunden lang über die Mündung eines mit Ammoniak gefüllten Glasröhrs geleitet.

massen von jeder beliebigen Form und Größe zu
Da diese Kunst vorzüglich für den praktischen Ge-
der oft in den Fall kommt, seine schadhaft gewor-
bessern zu müssen, so soll hier das Nöthige da-

Die erste Bedingung des Schweißens ist
des Platins. Ist diese angelauten, so muß sie bla-
aber nicht polirt werden. Eisenflecke oder Rostfle-
nicht auf die zu schweißende Fläche gebracht wer-
niges Zusammenschweißen möglich ist. Es ist des-
her nicht mit einem eisernen Hammer auf die
in unmittelbare Berührung mit einander gebracht
Schlag auf die schon im Feuer gewesenenen Flächen
vollständig und bleibend zu machen. darf nur maß-
seyn, daß das Platin dadurch ausgestreckt wird.
Schlag reicht in den meisten Fällen hin; das ge-
kann man nach Belieben hämmern, strecken und

Zur vollkommenen Schweißung ist Weißglüh-
das Platin muß beim Hämmern selbst mindest-
seyn. Kleinere Stücke können die nöthige Hitze
und bequemer durch die Glasbläserlampe erhalten
man zwischen Kohlen mittelst Gebläse. Alles köm-
daß das glühende Metall so schnell als möglich
bracht werde und ohne Verzug der Schlag erfolge.
wenn der Ambos ganz nahe an die Flamme ge-
dünne Platinstücke können immer nur an einer
erhitzt werden; sie müssen deshalb öfter in das
Hammer. Wird dabei mit der nöthigen Vorsicht

I.

T a b e l l e

der brauchbarsten Zusammensetzungen der Metalle
im Anlassen von Schneidewerkzeugen für Messer-
schmiede.

entnommen aus Schenck's Chem. d. t. 1ten Bandes
2te Abth. S. 123.)

in der Stahlwaaren.	Metallbad		Schmelzpunkt nach Celsius
	Blei.	Zinn.	
— — — — —	7	4	215,5
chirurgische Instrumente	7½	4	221,1
— — — — —	8	4	227,7
er und einige andere chirurgische Instrumente — —	8½	4	232,2
Feinmesser, Skalpell	10	4	243,5
Feilen, größere Scheeren, Feilen, kalt angelassene	—	—	—
— — — — —	14	4	254,4
Fein angelassene Meißel, Feilen, Taschenmesser —	19	4	265
Feilen, große Scheeren —	30	4	277
Feilen — — —	48	4	287,2
Feilen, Dolche, Bohrer, Feilen, Sägeblätter —	50	2	292,2
Feilen, Handsägeblätter, Feilen, besonders Zwecken, in feinem Feinöl — — —	—	—	315,5
Feilen noch etwas weicher Feilen, in schmelzendem Blei	—	—	322,2

II.

T a b e l l e

Enthaltend die specifischen Gewichte der gebräuchlichen Legirungen aus Zinn und Blei nach Kupffer.

Legirungsverhältniß.		Specifisches Gewicht.
1 Th. Zinn und 1 Th. Blei		8,8640
2 " — " 3 " —		9,2663
1 " — " 2 " —		9,5535
2 " — " 5 " —		9,7701
1 " — " 3 " —		9,9385
3 " — " 7 " —		10,0734
1 " — " 4 " —		10,1832
3 " — " 2 " —		8,4073
2 " — " 1 " —		8,2669
5 " — " 2 " —		8,1001

III. Tabelle

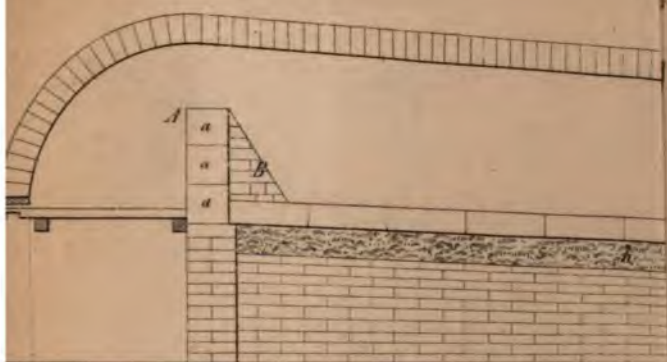
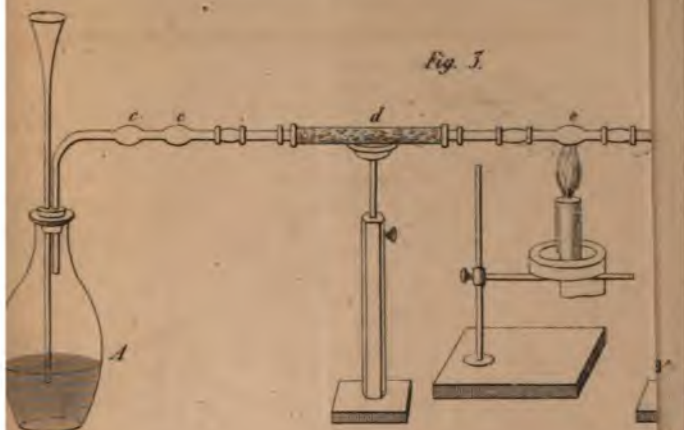
er die Temperaturen, bei welchen verschiedene Legirungen von Zinn und Blei schmelzen.

nach Parfès aus Schubarth's Elem. d. t. Ch. 2ten Bds 2te Abth. S. 242.

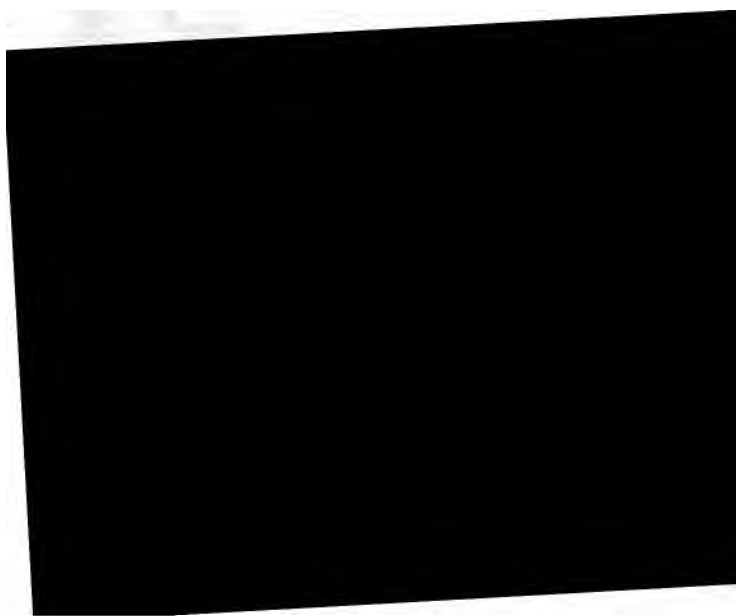
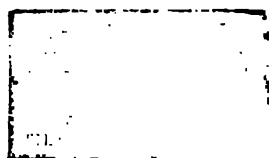
Blei.	Zinn.	Schmelzpt in Graden n. F.	Blei.	Zinn.	Schmelzpt in Graden n. F.
4	4	372°	18	4	505
4	5	352	19	4	509
4	6	336	20	4	512
4	7	338	21	4	515
4	8	340	22	4	517
4	9	344	23	4	518
4	10	348	24	4	519
4	11	352	25	4	520
4	12	356	26	4	523
4	13	360	27	4	525
4	14	362	28	4	527
4	15	364	29	4	529
4	16	367	30	4	530
4	17	370	32	4	532
4	18	372	34	4	535
4	19	375	36	4	538
4	20	378	38	4	540
4	22	380	40	4	542
4	24	382	42	4	544
4	4	372	44	4	546
5	4	390	46	4	548
6	4	412	48	4	550
7	4	420	50	4	551
8	4	442	52	4	552
9	4	460	54	4	554
10	4	470	56	4	555
11	4	476	58	4	556
12	4	482	60	4	557
13	4	486	62	4	557
14	4	490	64	4	557
15	4	494	66	4	557
16	4	498	68	4	557
17	4	502	70	4	557
			100	4	558



Fig. 3.



0 8 7 6 5 4 3 2 1 0











1000 1000

